

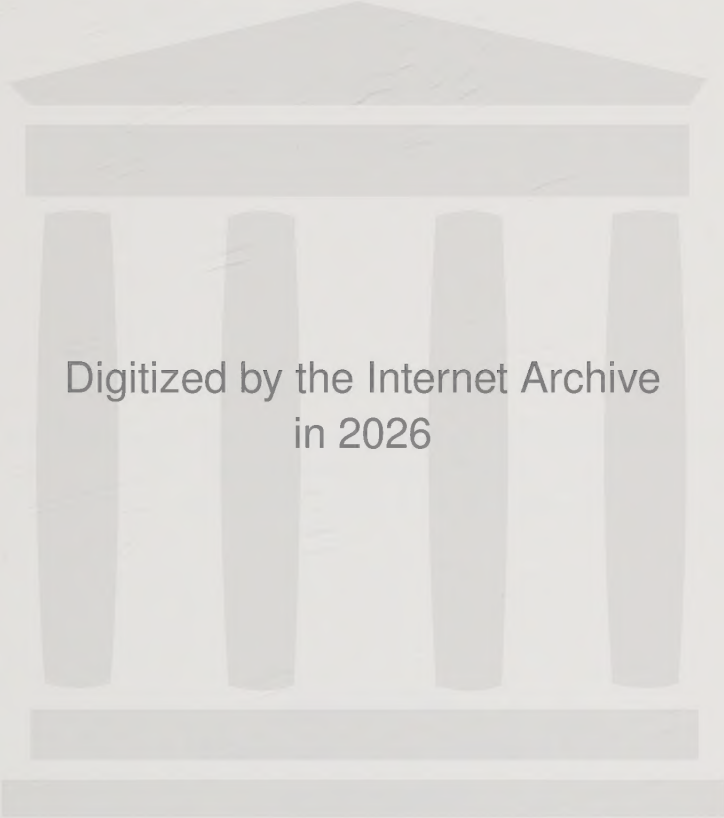
Kinetische und thermodynamische
Untersuchungen schneller
Proton-Transfer-Reaktionen
in wässrigen Lösungen bis 2 kbar

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Klaus-Günther Liphard
aus Wuppertal

Bochum Juli 1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546603_0031

Kinetische und thermodynamische
Untersuchungen schneller
Proton-Transfer-Reaktionen
in wässrigen Lösungen bis 2 kbar

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Klaus-Günther Liphard
aus Wuppertal

Bochum Juli 1977

Kinetische und thermodynamische
Untersuchungen schneller
Proton-Transfer-Reaktionen
in wässrigen Lösungen bis 2 kbar

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
an der Universität Leiden
durch
Herrn Dr. phil. habil. Dr. phil. habil.



verlegt bei
Kluwer Academic Publishers
am 10. April 1998

Leiden, Juli 1997

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Zusammenfassung

1. Thermodynamische Grundlagen chemischer Gleichgewichte und Reaktionen in Lösungen unter hohen Drücken	1
1.1 Einleitung und Problemstellung	1
1.2 Chemische Gleichgewichte in Lösungen	7
1.3 Chemische Kinetik in Lösungen	11
1.4 Einfluß des Druckes auf Gleichgewichtskonstanten	14
1.5 Einflüsse der Elektrostriktion auf chemische Gleichgewichte	19
1.6 Einfluß des Druckes auf chemische Reaktionen in Lösungen	24
2. Messungen von schnellen Reaktionen in Lösungen unter hohen Drücken	29
2.1 Meßmethoden	29
2.2 Zeitlicher Verlauf von Temperatur und Druck	35
2.3 Spektralphotometrische Registrierung der Gleichgewichtsverschiebung	39
2.4 Auswertung spektralphotometrischer Messungen	43
2.5 Auswertung der Relaxationsexperimente	47
3. Aufbau der Apparaturen	49
3.1 Hochdruck-Temperatursprung-Apparatur	49
3.2 Hochdruckmeßzelle für Gleichgewichtsuntersuchungen	59
3.3 pH-Meter für hohe Drücke	60

	Seite
4. Messungen und Ergebnisse	64
4.1 Eichung der Temperatursprung-Meßzellen	64
4.2 Messung von pH-Werten unter hohen Drücken	67
5. Druckabhängigkeit von Proton-Transfer-Reaktionen	76
5.1 Diffusionskontrollierte Reaktionen in Wasser	76
5.2 Experimentelles	82
5.3 Reaktion von Alizarin Gelb GG mit OH^- bis 1500 bar bei $T = 10^\circ\text{C}$	85
5.3.1 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	85
5.3.2 Druckabhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten	86
5.3.3 Druckabhängigkeit der Brutto-Reaktionsenthalpie	89
5.4 Reaktion von 4-(p-Nitrophenol-azo)-Resorcinol mit OH^- bis 2000 bar bei $T = 10^\circ\text{C}$	91
5.4.1 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	91
5.4.2 Druckabhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten	92
5.4.3 Druckabhängigkeit der Brutto-Reaktionsenthalpie	94
5.5 Berechnung der Reaktionsvolumina der Einzelschritte	95
5.6 Diskussion der Volumenänderungen während der Reaktion	100
5.7 Zusammenhänge zwischen Reaktanden und Lösungsmittel	107

	Seite
6. Bestimmung der Wärmekapazität wässriger Salz- lösungen	112
6.1 Meßmethoden	112
6.2 Wärmekapazität wässriger NaCl-Lösungen unter hohen Drücken	116
6.3 Diskussion	122
6.4 Wärmekapazität von Seewasser unter hohen Drücken	132
 Literaturverzeichnis	 136

Zusammenfassung

Die Reaktionen der schwachen, intramolekular gebundenen Säuren 2-Hydroxy-5-(p-Nitro-azo-Benzol)-Benzoessäure (Alizarin Gelb GG) und 4-(p-Nitrophenol-azo)-Resorcinol mit OH^- wurden bei $T = 10^\circ\text{C}$ bis zu Drücken von 1,5 bzw. 2,0 kbar untersucht. Dabei wurden die Brutto-Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit vom Druck spektralphotometrisch in einer optischen Hochdruck-Meßzelle bestimmt. Die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Druck wurden in einer Hochdruck-Temperatursprung-Apparatur gemessen. Die für die Auswertung notwendige OH^- -Konzentration wurde mit einem pH-Meter gemessen, das für Messungen unter hohen Drücken ausgelegt ist. Die drei Meßmethoden und Apparaturen werden erläutert.

Aus der Druckabhängigkeit der Brutto-Gleichgewichtskonstanten wurden die Brutto-Reaktionsvolumina, aus der Druckabhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsvolumina der Hin- bzw. Rückreaktion bestimmt. Das Reaktionsvolumen ergab sich zu $\Delta V = + 0,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Alizarin und zu $\Delta V = + 0,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Resorcinol. Die Aktivierungsvolumina für die Hin- bzw. Rückreaktion waren $\Delta V^\ddagger = - 3,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta V^\ddagger = - 3,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Alizarin und $\Delta V^\ddagger = - 3,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta V^\ddagger = - 3,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Resorcinol.

Die Messung der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten liefert nur Brutto-Reaktionsvolumina. Mit der Theorie über die diffusionskontrollierte Annäherung zweier Ionen nach

Eigen und mit den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten konnten Reaktionsvolumina für Zwischenschritte bestimmt werden.

Die Anionen der beiden schwachen Säuren bilden eine intramolekulare Wasserstoffbrücke aus. Es wird angenommen, daß die Reaktion nur dann stattfinden kann, wenn das Proton nicht intramolekular gebunden vorliegt. Das Reaktionsvolumen für die Öffnung der intramolekularen Wasserstoffbrücke wurde zu $\Delta V_{a1} = + 0,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Alizarin und zu $\Delta V_{a1} = - 0,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Resorcinol gefunden. Dieser geringe Volumeneffekt wird durch Übertragung der intra- auf eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zum Lösungsmittel Wasser in einem kooperativen Schritt erklärt. Aus der Größe der Aktivierungsvolumina wird geschlossen, daß im weiteren Verlauf der Reaktion eine Wasserstoffbrücke zwischen den Hydrathüllen des Säureanions und der OH^- gebildet wird. Die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsvolumens wird als lösungsmittel-spezifischer Parameter gedeutet. Zusätzlich wurde aus den Relaxationsamplituden die Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit vom Druck ermittelt.

Über den engeren Rahmen dieser Untersuchungen hinaus wurden die Wärmekapazität wässriger NaCl-Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2,0 mol kg^{-1} und einer Seewasserprobe bei $T = 20^\circ\text{C}$ bis zu Drücken von 2 kbar bestimmt. Die zur Messung verwendete Temperatursprung-Methode besitzt Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Bestimmung der Wärmekapazität unter hohen Drücken; sie erlaubt die wahlweise Messung von c_v - oder c_p -Werten unter nahezu adiabatischen Bedingungen.

Die Wärmekapazität nimmt mit steigendem Druck ab. Sie fällt bei 1 bar und bei 1 kbar mit steigender Salzkonzentration monoton ab, während sich bei 2 kbar ein Maximum ausbildet. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit Struktureigenschaften des Wassers und wässriger Elektrolytlösungen diskutiert.

1. Thermodynamische Grundlagen chemischer Gleichgewichte und Reaktionen in Lösungen unter hohen Drücken

1.1 Einleitung und Problemstellung

Grundsätzlich kann man das Proton* als das Kation des Wasserstoffatoms ansehen. Das Proton ist einzigartig unter allen einfach positiv geladenen Ionen. Es hat im Gegensatz zu allen anderen Ionen keine Elektronenhülle, außer z. B. He^{2+} oder Li^{3+} , die aber in der Chemie keine große Rolle spielen. Das Fehlen einer Elektronenhülle bedeutet, daß der Radius des Protons nur etwa 10^{-13} cm beträgt, während alle anderen Ionen Radien in der Größenordnung von ca. 10^{-8} cm besitzen. Der kleine Radius hat eine Konzentration der Ladung auf engem Raum zur Folge. Das Proton übt daher eine starke polarisierende Kraft auf alle sich in der Umgebung befindlichen Moleküle aus. Die Solvatationsenthalpie des Protons in Wasser² beträgt $\Delta H_{\text{Solv.}} = -1156 \text{ kJ mol}^{-1}$, die des Li^+ dagegen nur $\Delta H_{\text{Solv.}} = -549 \text{ kJ mol}^{-1}$. Deshalb kann das Proton ohne eine Hydrathülle nur im Vakuum existieren.

Prozesse, bei denen Protonen übertragen werden (Proton-Transfer-Reaktionen), beinhalten nur die Bewegung eines Atomkerns ohne die dazugehörige Elektronenhülle. Sie repräsentieren daher einen einfachen Reaktionstypus. Diese

* Eine Übersicht gibt R.P.Bell in "The Proton in Chemistry" ¹

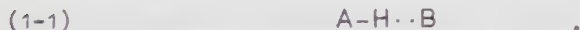
Reaktionen finden statt, ohne daß bindende Elektronen gestört werden oder daß abstoßende Kräfte zwischen nichtbindenden Elektronen auftreten können; diese Eigenschaft bezeichnet man als 'geringe sterische Anforderung'.

Dies dürfte wohl auch der Grund sein, daß Proton-Transfer-Reaktionen so häufig auftreten und zu dynamischen Gleichgewichten führen. So ist es auch zu verstehen, daß die klassische Säure-Basen-Theorie nach Brönsted (Proton-Donator und -Akzeptor) die Verhältnisse recht gut wiederzugeben vermag, obwohl sie in der Anlage recht einfach ist. Ein Großteil des Wissens über Gleichgewichte stammt von protolytischen Gleichgewichten, so existieren z.B. umfangreiche Datensammlungen von Dissoziationskonstanten.

Die Kinetik der Proton-Transfer-Reaktionen wurde lange Zeit vernachlässigt. Ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist so groß, daß sie mit klassischen kinetischen Methoden nicht mehr verfolgt werden können. Erst durch die Entwicklung der Relaxationsmethoden sind sie einer näheren Untersuchung zugänglich geworden.

Die ungewöhnlichen Eigenschaften des Protons ermöglichen es, daß das Proton als Bindeglied zwischen zwei Atomen auftreten kann, so in der Wasserstoffbrücke und in der sog. Elektronenmangel-Verbindung. Elektronenmangel-Verbindungen treten z. B. bei Borhydriden auf (Dreizentrenbindung), auf

die aber hier nicht eingegangen werden soll. Eine Wasserstoffbrücke wird formal folgendermaßen dargestellt



Sie tritt zwischen einer Proton-Donator-Gruppe A-H und einer Proton-Akzeptor-Gruppe B auf. Hierbei ist A ein elektronegatives Atom (z.B. O, N, S, Halogene oder C), die Gruppe B besitzt ein einsames Elektronenpaar oder das π -Orbital einer Mehrfachbindung. Durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke wird der Abstand der beiden Atome A und B verringert, während sich der Abstand A-H etwas vergrößert. Obwohl viele Untersuchungen über die Natur der Wasserstoffbrücke aus den letzten Jahren vorliegen³⁻⁷, ist ihre wahre Natur noch nicht vollständig geklärt. Die Wasserstoffbrücke kann mit Coulomb- oder van der Waals-Wechselwirkungen erklärt werden, beide Betrachtungsweisen liefern aber keine übereinstimmenden Ergebnisse. Wasserstoffbrücken gehören zu den schwachen Wechselwirkungen, ihre Bindungsenergien überschreiten selten 40 kJ mol⁻¹ (außer bei Bindungen zu Fluor). Eine Auswahl von Bindungsenergien ist in nachstehender Tabelle aufgeführt^{4,5}:

Bindung	C-H	O-H	N-H	O-H...O	N-H...N
Bindungsenergie/ kJ mol ⁻¹	414	465	398	12-25	12-21

Die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrücke beträgt also nur etwa 5 Prozent einer herkömmlichen Bindung, sie kann daher leichter aufgebrochen werden. Wasserstoffbrücken können zwischen Molekülen (i n t e r molekular) oder innerhalb eines Moleküls (i n t r a molekular) auftreten. Intermolekulare Wasserstoffbrücken haben in der Regel große Einflüsse auf verschiedene Eigenschaften wie z.B. Siedepunkterhöhung, Erhöhung des Dipolmomentes und der Dielektrizitätskonstanten usw. Intramolekulare Wasserstoffbrücken zeigen keinen solchen ausgeprägten Einfluß, sie beeinflussen im Gegensatz zu den intermolekularen Wasserstoffbrücken jedoch die Kinetik des Proton-Transfers sehr stark. Darauf soll in den folgenden Kapiteln noch näher eingegangen werden.

Eine weitere Besonderheit des Protons im Hinblick auf seine Kinetik ist der große Massenunterschied der Isotopen : $m(H):m(D):m(T) = 1:2:3$. Der daraus resultierende Isotopeneffekt ist daher im Vergleich zu allen anderen Atomen sehr groß. So wird besonders in der organischen Chemie versucht, durch Deuterierung Informationen über Reaktionsabläufe zu erhalten.

Ebenfalls ist für die Kinetik die geringe Masse des Protons von Bedeutung. Die Bewegung von Atomen kann häufig noch mit der klassischen Mechanik beschrieben werden; andererseits ist es notwendig, bei Elektronenbewegungen die Wellennatur

dieses Teilchens zu berücksichtigen. Das Proton nimmt hier eine Zwischenstellung ein, die es häufig nötig macht, quantenmechanische Korrekturen anzubringen, da starke Abweichungen vom klassischen Verhalten auftreten können. Diese Abweichungen erklärt man z.B. durch den Tunneleffekt⁸.

An dieser Stelle soll nur noch kurz erwähnt werden, daß das Proton den Kernspin $s = 1/2$ besitzt. Daher kann es in magnetischen Feldern zwei Orientierungen einnehmen. Übergänge zwischen diesen beiden Orientierungen werden in der NMR-Technik durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Radiowellenbereich erzwungen. Die dazu benötigten Frequenzen können so genau gemessen werden, so daß aus ihrer Verschiebung Aussagen über die Umgebung des Protons möglich sind.

Informationen über Reaktionsverläufe lassen sich durch die Messung der Temperatur- und Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten gewinnen. Die Temperaturabhängigkeit ist in der Vergangenheit intensiv untersucht worden, Messungen der Druckabhängigkeit, insbesondere schneller Reaktionen in Lösungen, sind dagegen recht selten.

Mit klassischen Methoden zur Untersuchung von Reaktionen in Lösungen lassen sich nur Reaktionen verfolgen, deren Halbwertszeiten etwa bei Minuten oder länger liegen. Für

Reaktionen mit kürzeren Halbwertszeiten eignen sich gut die sog. Störmungsmethoden. Erreichen die Halbwertszeiten aber die Größenordnung von 1 ms oder darunter, so können sie nur noch mit Relaxationsverfahren beobachtet werden.

Zu den wichtigsten und in der Natur am weitesten verbreiteten Reaktionen gehören die Proton-Transfer-Reaktionen.

Diese Reaktionen verlaufen diffusionskontrolliert, sie galten früher als 'unmeßbar schnell' ⁹. Durch die Relaxationsmethoden konnten sie aber einer eingehenden Untersuchung zugänglich gemacht werden. Bei Normaldruck sind viele Reaktionen dieses Typs untersucht worden ¹⁰⁻³⁶. Untersuchungen der Druckabhängigkeit, die ein direkteres und tieferes Verständnis der Reaktionsmechanismen gestattet, sind bisher kaum erfolgt ³⁷.

Eine wichtige Untergruppe der Proton-Transfer-Reaktionen sind die Reaktionen von schwachen intramolekular gebundenen Säuren mit OH^- . Bei diesen Säuren liegt das zu Übertragende Proton in einer intramolekularen Wasserstoffbrücke gebunden vor. Die Wasserstoffbrücke muß erst aufbrechen, bevor das Proton übertragen werden kann. Diese Reaktionen laufen deutlich langsamer als diffusionskontrollierte Reaktionen ab, die zu erwartenden Relaxationszeiten liegen im Bereich zwischen 20 und 200 μs . Diese Reaktionen lassen sich mit der Temperatursprung-Relaxationsmethode verfolgen.

In dieser Arbeit wurde die Druckabhängigkeit der Proton-Transfer-Reaktionen zwischen den Azofarbstoffen 2-hydroxy-5-(3-nitro-azobenzol)-Benzoessäure bzw. 4-(p-nitrophenol-azo)-Resorcinol und dem Hydroxyl-Ion gemessen. Die erhaltenen Meßergebnisse werden unter dem Gesichtspunkt der Wechselwirkungen zwischen den reagierenden Molekülen einerseits sowie zwischen den Molekülen und dem Lösungsmittel andererseits diskutiert. Eine Korrelation zwischen Eigenschaften des Lösungsmittels und thermodynamischer Parameter der Reaktionen wird aufgezeigt.

Zum Abschluß soll ein neuer Anwendungsbereich der Temperatursprung-Methode unter hohen Drücken dargestellt werden. Dabei wird über Messungen der Wärmekapazität wäßriger NaCl-Lösungen unter hohen Drücken berichtet. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Zusammenhang mit Struktureigenschaften diskutiert.

1.2 Chemische Gleichgewichte in Lösungen

Für chemische Gleichgewichte in Lösungen der allgemeinen Form



gilt für die differentielle Gibbs-Energie dG

$$(1-3) \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_L u_L dn_L + \sum_M u_M dn_M + \dots + \sum_A u_A dn_A + \sum_B u_B dn_B + \dots$$

($u_{A,B,\dots}$ = Chemisches Potential, $n_{A,B,\dots}$ = Molzahl, S = Entropie, T = Temperatur, V = Volumen, p = Druck).

Es ist sinnvoll, an dieser Stelle die Reaktionslaufzahl ξ einzuführen mit der Definition

$$(1-4) \quad n_i - n_i^0 = i\xi$$

(n_i = Molzahl der Komponente i , n_i^0 = Molzahl der Komponente i vor Beginn der Reaktion, $i = a, b, \dots, l, m, \dots$).

Durch Differentiation erhält man

$$(1-5) \quad dn_i = i d\xi$$

Ausgehend von der Reaktion in Gl. (1-2) erhält man

$$(1-6) \quad \frac{dn_L}{l} = \frac{dn_M}{m} = \dots = -\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \dots$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ergibt sich für dG

$$(1-7) \quad dG = (l/u_L + m/u_M + \dots - a/u_A - b/u_B - \dots) d\xi$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht muß die Gibbs-Energie ein Minimum erreichen, d.h. $(dG/d\xi)_{T,p} = 0$. Demnach gilt

für Gl. (1-7) im chemischen Gleichgewicht

$$(1-8) \quad (1/u_L + m/u_M + \dots - a/u_A - b/u_B - \dots)_{eq} = 0 \quad .$$

(Der Index 'eq' bezeichnet den Gleichgewichtszustand).

Diese Beziehung gilt allgemein für chemische Gleichgewichte aller Art. Um Aussagen über die Konzentrationen bzw. Aktivitäten in einem realen System machen zu können, wird an dieser Stelle die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials eingeführt nach

$$(1-9) \quad /u_i = /u_i^{\ominus} + RT \ln a_i \quad .$$

($/u_i^{\ominus}$ = Chemisches Potential in einem Standardzustand, der an dieser Stelle noch nicht definiert werden soll, a_i = Aktivität der Komponente i)

Durch Einsetzen in Gl. (1-8) ergibt sich

$$(1-10) \quad 1/u_L + m/u_M + \dots - a/u_A - b/u_B - \dots = -RT \ln \left(\frac{a_L^1 \cdot a_M^m \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} \right) \quad .$$

Definitionsgemäß bezeichnet man den Ausdruck in der Klammer als Gleichgewichtskonstante K

$$(1-11) \quad K = \frac{a_L^1 \cdot a_M^m \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} \quad .$$

Die chemischen Potentiale im Standardzustand sind gleich der molaren Gibbs-Energie, so daß gilt

$$(1-12) \quad \Delta G^{\ominus} = - RT \ln K$$

Über Gl. (1-12) wird also eine Verknüpfung zwischen der thermodynamischen Größe $\Delta G^{\ominus}$ und der Gleichgewichtskonstanten K hergestellt.

Von großem Interesse ist der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Lage des chemischen Gleichgewichtes bzw. auf $\Delta G^{\ominus}$. Das folgende Schema gibt eine Auswahl der wichtigsten Abhängigkeiten

Differentiation	nach T	nach T und p	nach p
0		ΔG	
1	$\Delta H, \Delta S$		ΔV
2	Δc_p	$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T$
3		$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial \Delta V}{\partial p}$	

Die wichtigsten und bekanntesten Abhängigkeiten sind die ersten Ableitungen von ΔG : die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (d.h. auch von ΔG) ergibt die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie, die Druckabhängigkeit liefert das Reaktionsvolumen. Will man jedoch zweite Ableitungen bestimmen, so muß die Meßgenauigkeit erheblich

gesteigert werden. Reichte für die Bestimmung der ersten Ableitung eine Genauigkeit der Gleichgewichtskonstanten von ca. 5-10 Prozent aus, so muß die Meßgenauigkeit zur Bestimmung von zweiten Ableitungen schon auf ca. 1 Prozent gesteigert werden. Für die Bestimmung von dritten Ableitungen muß die Meßgenauigkeit noch einmal um eine Größenordnung gesteigert werden, zudem ist eine signifikante Bedeutung solcher Größen noch umstritten. In dieser Arbeit wird nur über Messungen der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten sowie der Reaktionsenthalpie berichtet.

1.3 Chemische Kinetik in Lösungen

Nach der Theorie des Übergangszustandes von Eyring³⁸ gilt für eine chemische Reaktion



($X^{\ddagger}$ = aktivierter Komplex).

Eyring nimmt ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem aktivierten Komplex und den Ausgangsstoffen an. Dabei ergibt sich die Größe $K^{\ddagger}$ zu

$$(1-14) \quad K^{\ddagger} = \frac{X^{\ddagger}}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots}$$

$K^{\ddagger}$ ist eine Größe, die einer Gleichgewichtskonstanten ähn-

lich ist. (Für eine exakte Darstellung s. Lehrbücher der statistischen Thermodynamik).

Die Geschwindigkeitskonstante k für die Reaktion (1-13) berechnet sich aus der statistischen Thermodynamik zu

$$(1-15) \quad k = \chi \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

(k_B = Boltzman-Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum, χ = Transmissionsfaktor, wird in der Regel gleich 1 gesetzt). Analog gelten die Beziehungen für die chemischen Gleichgewichte (s. Kap. 1.2) auch in der chemischen Kinetik, so daß folgt

$$(1-16) \quad \Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

Eingesetzt in Gl. (1-15) ergibt sich

$$(1-17) \quad k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp (-\Delta G^\ddagger/RT)$$

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bzw. $\Delta G^\ddagger$ von Druck und Temperatur ergibt sich in gleicher Weise wie bei den Gleichgewichtskonstanten, die so bestimmten Größen sind das Aktivierungsvolumen bzw. die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie. In dieser Arbeit wird nur über die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten berichtet.

Die Bestimmung von Reaktions- und Aktivierungsenthalpien diente in der Vergangenheit in erster Linie dazu, Reaktionsmechanismen zu postulieren und aufzuklären. Die Messungen von Reaktionen mit Halbwertszeiten größer als etwa 1 Minute lassen sich mit relativ einfachen Mitteln in jedem Laboratorium realisieren: man misst die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen - dabei kann ein großer Temperaturbereich überstrichen werden -, aus der Temperaturabhängigkeit ergibt sich dann die Reaktions- bzw. Aktivierungsenthalpie.

Dagegen stellen Messungen von Reaktions- bzw. Aktivierungsvolumina höhere Anforderungen an Experimentiertechnik und verwendete Materialien. In der Regel sind die Druckeffekte so klein, daß man Drücke von einigen tausend bar anwenden muß. Obwohl die ersten kinetischen Messungen unter Druck schon 1892 von Röntgen³⁹ durchgeführt wurden, erfolgte eine systematische Erforschung chemischer Systeme unter Druck erst ca. 60 Jahre später. Die aus der Druckabhängigkeit von Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten bestimmten Reaktions- und Aktivierungsvolumina ermöglichen es nun, Aussagen über Reaktionsverläufe zu machen sowie Mechanismen zu postulieren und aufzuklären. Diese und andere Aspekte der chemischen Kinetik unter hohen Drücken sind in einer Reihe von Übersichtsartikeln zusammengefaßt⁴⁰⁻⁵¹.

1.4 Einfluß des Druckes auf Gleichgewichtskonstanten

In diesem Kapitel soll anhand von zwei Beispielen gezeigt werden, daß bei Verwendung von Gleichgewichtskonstanten in verschiedenen Konzentrationsmaßen unterschiedliche Ergebnisse erzielt werden.

Für ein chemisches Gleichgewicht nach Gl. (1-2) gilt

$$(1-11) \quad K = \frac{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} \quad .$$

Setzt man die Aktivität a gleich dem Produkt aus dem Molenbruch x und dem Aktivitätskoeffizienten f , ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante K_x

$$(1-18) \quad K_x = \frac{x_L^l \cdot x_M^m \cdot \dots}{x_A^a \cdot x_B^b \cdot \dots} \cdot \frac{f_L^l \cdot f_M^m \cdot \dots}{f_A^a \cdot f_B^b \cdot \dots} \quad .$$

Für die Aktivitätskoeffizienten gilt

$$(1-19) \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} f_i = 1 \quad .$$

Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials μ_i^0 folgt

$$(1-20) \quad \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p} \right)_T = v_i^0$$

(μ_i^0 = chemisches Potential der reinen Komponente i, V_i^0 = Molvolumen der reinen Komponente i).

Setzt man Gl. (1-20) in Gl. (1-10) ein, erhält man aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten die Differenz der Molvolumina der Endprodukte und der Ausgangsstoffe ΔV^0 nach

$$(1-21) \quad -RT \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = 1V_L^0 + mV_M^0 + \dots - aV_A^0 - bV_B^0 - \dots$$

$$(1-22) \quad = \Delta V^0$$

Die Angabe von Konzentrationen als Molenbruch ist in der chemischen Kinetik der Lösungsreaktionen ungebräuchlich, statt dessen verwendet man hier gewöhnlich das Konzentrationsmaß Molalität. Dies ist um so sinnvoller, als eine Komponente der Lösung in der Regel im Überschuß vorhanden ist (= Lösungsmittel). Die Molalität m_i ist definiert als

$$(1-23) \quad m_i = \frac{1000 \cdot n_i}{M_L \cdot n_L}$$

(M_L = Molmasse des Lösungsmittels, n_L = Molzahl des Lösungsmittels).

Der Zusammenhang zwischen Molenbruch und Molalität ergibt sich aus

$$(1-24) \quad m_i = \frac{1000 \cdot x_i}{M_L \cdot x_L}$$

Für stark verdünnte Lösungen, wie sie in der Reaktionskinetik häufig vorkommen, geht x_L gegen 1, so daß folgt

$$(1-25) \quad m_i = \frac{1000 \cdot x_i}{M_L} \quad .$$

Für das chemische Potential der Komponente i in diesem Konzentrationsmaß gilt analog zu Gl. (1-9)

$$(1-26) \quad \mu_i = \mu_i^\infty + RT \ln m_i \gamma_i \quad .$$

Hierbei bedeutet μ_i^∞ das chemische Potential für unendlich verdünnte Lösung bei der Aktivität $a = 1$. γ_i ist der Aktivitätskoeffizient, für den gilt

$$(1-27) \quad \lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad .$$

Für die Gleichgewichtskonstante K_m bei der Verwendung des Konzentrationsmaßes Molalität ergibt sich durch Einsetzen von (1-26) in Gl. (1-8)

$$(1-28) \quad 1/\mu_L^\infty + m/\mu_M^\infty + \dots - a/\mu_A^\infty - b/\mu_B^\infty - \dots = -RT \ln K_m$$

$$(1-29) \quad K_m = \frac{m_L^1 \cdot m_M^m \cdot \dots}{m_A^a \cdot m_B^b \cdot \dots} \cdot \frac{\gamma_L^1 \cdot \gamma_M^m \cdot \dots}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b \cdot \dots} \quad .$$

Für die Druckabhängigkeit von μ_i^∞ gilt analog zu Gl. (1-20)

$$(1-30) \quad \left(\frac{\partial u_i^\infty}{\partial p} \right)_T = v_i^\infty$$

(v_i^∞ = partielles Molvolumen bei der Aktivität $a = 1$ bezogen auf unendliche Verdünnung).

Analog zu Gl. (1-21) folgt für die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_m

$$(1-31) \quad -RT \left(\frac{\partial \ln K_m}{\partial p} \right)_T = 1v_L^\infty + mv_M^\infty + \dots - av_A^\infty - bv_B^\infty - \dots$$

$$(1-32) \quad = \Delta v^\infty$$

Δv^∞ bedeutet die Differenz der partiellen Molvolumina der Produkte und der Ausgangsstoffe bei der Aktivität $a = 1$ bezogen auf unendliche Verdünnung.

In der Regel ist es experimentell äußerst schwierig, Aktivitätskoeffizienten zu messen oder durch Verdünnungsreihen gegen Konzentration Null zu extrapolieren. In der Regel mißt man bei einer endlichen Ionenstärke, die durch Zusatz von Fremdelektrolyten, der nicht an der Reaktion teilnimmt, eingestellt wird. Die Gleichgewichtskonstante K_m läßt sich dann schreiben

$$(1-33) \quad K_m = \frac{m_L^1 \cdot m_M^m \cdot \dots}{m_A^a \cdot m_B^b \cdot \dots} \cdot \frac{\gamma_L^1 \cdot \gamma_M^m \cdot \dots}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b \cdot \dots}$$

$$(1-34) \quad K_m = K_m' \cdot \prod \gamma$$

($\prod \gamma$ = Aktivitätsprodukt).

Man kann zeigen⁴⁸, daß für die Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten gilt

$$(1-35) \quad RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T = V_i - V_i^\infty$$

Hierbei ist V_i das partielle Molvolumen der Spezies i bei der jeweils eingestellten Ionenstärke. Die Druckabhängigkeit von K_m' ist demnach

$$(1-36) \quad - RT \left(\frac{\partial \ln K_m'}{\partial p} \right)_T = \Delta V$$

ΔV bedeutet also die Differenz der partiellen Molvolumina der Produkte und der Ausgangsstoffe bei konstanter Ionenstärke.

Die Werte der Reaktionsvolumina ΔV verschiedener Reaktionen müssen unter identischen Bedingungen, d.h. bei konstanter Ionenstärke gemessen werden, um sie miteinander vergleichen zu können. Der Unterschied zwischen den Reaktionsvolumina bei unendlicher Verdünnung und bei konstanter Ionenstärke ist allerdings nicht sehr groß. Nach Abschätzungen⁴⁸ aus der erweiterten Debye-Hückel-Theorie⁵² ergibt sich bei einer Ionenstärke von $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ für $\Delta V - \Delta V^\infty = 0,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden alle Gleichgewichtskonstanten der Einfachheit halber mit K bezeichnet, sie entsprechen dem K_m^i in diesem Kapitel.

Die Werte von $|\Delta V|$ sind in der Regel nicht unabhängig vom Druck, häufig nehmen sie mit steigendem Druck ab, d.h. $(\partial \Delta V / \partial p)_T \leq 0$. Der Einfluß des Druckes auf das chemische Gleichgewicht nimmt also häufig mit steigendem Druck ab, ähnlich wie z.B. die Kompressibilität von Flüssigkeiten mit steigendem Druck abnimmt. Da aber in der Regel das Reaktionsvolumen bei Normaldruck von besonderem Interesse ist, muß man $\Delta V(p)$ gegen 1 bar extrapolieren. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionen zeigten jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Druckabhängigkeit des Reaktionsvolumens bis 2 kbar.

1.5 Einflüsse der Elektrostriktion auf chemische Gleichgewichte

Einen entscheidenden Beitrag zu den Reaktionsvolumina leisten elektrostriktive Kräfte, falls Ionen an der Reaktion teilnehmen. Die elektrostriktiven Effekte sind Wechselwirkungen zwischen den gelösten Spezies (Ionen) und dem Lösungsmittel. Schon im Jahre 1920 zeigte Born⁵³, daß für die Gibbs-Energie der Solvation von Ionen (Differenz der Gibbs-Energie eines Stoffes im kristallinen und im gelösten

(ionischen) Zustand) gilt

$$(1-37) \quad \Delta G_{el} = - \frac{N_L z^2 e^2}{2 r} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

(N_L = Loschmidtzahl, z = Ladungszahl, e = Elementarladung, r = Ionenradius, ϵ = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels).

Die Druckabhängigkeit von ΔG_{el} ergibt die Volumenkontraktion durch die Elektrostriktion

$$(1-38) \quad \Delta V_{el} = - \frac{N_L z^2 e^2}{2 r \epsilon^2} \cdot \frac{d\epsilon}{dp} .$$

ΔV_{el} bedeutet die Differenz der partiellen Molvolumina im reinen, kristallinen und im gelösten, ionischen Zustand.

Diese Volumeneffekte können recht groß sein: so hat kristallines $ZnSO_4$ ein Molvolumen von $+ 45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, das partielle Molvolumen bei unendlicher Verdünnung in wässriger Lösung beträgt dagegen $- 11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ⁵⁴. Diese Effekte wurden zuerst von Drude und Nernst ⁵⁵, später von Born ⁵³ und Krichewsky ⁵⁶ beschrieben. Verbesserungen des ursprünglichen Modells (Gl. (1-38)) wurden von Whalley ⁵⁷, Benson und Copeland ⁵⁸ sowie von Desnoyers et al. ⁵⁹ vorgeschlagen, an dieser Stelle soll aber nicht darauf eingegangen werden.

Setzt man in Gl. (1-38) Zahlenwerte für ein einwertiges Ion in wässriger Lösung ein, ergibt sich für 25°C und Atmosphärendruck ein Zahlenwert von $\Delta V_{el} \approx - 10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, d.h. bei

der Dissoziation eines neutralen Moleküls sollte eine Volumenkontraktion von ca. $-20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auftreten. Dies konnte experimentell für viele Reaktionen nachgewiesen werden, einige ausgewählte Meßergebnisse aus der Literatur⁴⁸ sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt:

Dissoziation von	H_2O	H_2S	H_2SO_4	NH_3	CH_3NH_2
$\Delta V^\infty / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	-21,8	-15,0	-21,9	-28,9	-26,4

Gl. (1-37) ist nicht nur auf einen kleinen Druckbereich beschränkt, sondern kann für alle Drücke angewendet werden, für die ϵ als Funktion des Druckes bekannt ist. So konnte Hamann⁶⁰ zeigen, daß für die Dissoziation von NH_3 die theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Werte von ΔG gut übereinstimmen; es zeigte sich, daß die Druckabhängigkeit von ΔG mit steigendem Druck abnahm. Von der Theorie her kann das mit einer kleineren Zunahme der Dielektrizitätskonstanten bei hohen Drücken erklärt werden.

Es hat in der Vergangenheit Versuche gegeben, die Druckabhängigkeit von ΔG durch empirische Gleichungen zu beschreiben, so z.B. durch Owen und Brinkley⁶¹ und Lown et al.⁶². Lown et al. fanden folgende einfache Beziehung

$$(1-39) \quad \Delta V_p^\infty = \Delta V_{p=1}^\infty + \frac{1}{2} \Delta \epsilon^\infty (p-1)$$

für die Dissoziation von Säuren und Basen bis 2 kbar.

Δk^∞ ist definiert durch

$$(1-40) \quad -\Delta k^\infty = \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p} \right)_{p=1} ,$$

Dieser Ausdruck wird in den angelsächsischen Literatur oft als "partial molar compressibility" bezeichnet; dies ist eine Bezeichnung, die aber thermodynamisch nicht korrekt ist. Gl. (1-40) stellt vermutlich eine allgemein gültige Abhängigkeit für schwache Elektrolyte dar. Aus ihr folgt, daß Δk^∞ proportional zu ΔV^∞ ist. Lown et al.⁶² fanden tatsächlich eine solche Abhängigkeit mit $\Delta k^\infty = \Delta V^\infty \cdot 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$. Gl. (1-39) lautet also angenähert

$$(1-41) \quad \Delta V_p^\infty = \Delta V_{p=1}^\infty \cdot (1 - 1,07 \cdot 10^{-4} \cdot p) .$$

Diese Gleichung gibt eine Vielzahl von experimentellen Werten wieder, siehe⁴⁸. Die lineare Abhängigkeit zwischen der elektrostriktiven Volumenänderung und der elektrostriktiven 'Kompressibilität' Δk^∞ kann auch aus der Gleichung von Born (1-37) abgeleitet werden; in der folgenden Ableitung ist nur die Druckabhängigkeit von ϵ berücksichtigt. Es gilt

$$(1-42) \quad \Delta k_{el} = - \left(\frac{\partial \Delta V_{el}}{\partial p} \right) = - \frac{N_L z^2 e^2}{r \epsilon^3} \cdot \left(\frac{d\epsilon}{dp} \right) + \frac{N_L z^2 e^2}{2 r \epsilon^2} \cdot \frac{d^2 \epsilon}{dp^2}$$

$$(1-43) \quad = \Delta V_{el} \cdot \left(\frac{2}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dp} - \frac{d^2 \epsilon}{dp^2} \cdot \frac{dp}{d\epsilon} \right) .$$

Für Wasser bei 25 °C und Atmosphärendruck ergibt sich nach

Messungen von Owen et al.⁶³ für ϵ , $(d\epsilon/dp)$ und $(d^2\epsilon/dp^2)$ ein Wert von $\Delta A_{el} = \Delta V_{el} \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$. Dies ergibt also eine gute Übereinstimmung von experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Werten.

Der Ausdruck für die theoretische Bestimmung der elektrostriktiven Kontraktion (1-38) enthält den Term $1/\epsilon^2(d\epsilon/dp)$, der sehr stark von der Art des verwendeten Lösungsmittels abhängt. In der nachstehenden Tabelle sind einige Werte für verschiedene Lösungsmittel angegeben⁴⁸:

	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	Aceton	Benzol	Äther
ϵ (25 °C, 1 bar)	78,4	32,7	24,5	20,7	2,3	4,3
$(d\epsilon/dp)/10^{-3} \text{ bar}^{-1}$	3,7	3,5	2,3	3,0	0,1	1,1
$1/\epsilon^2(d\epsilon/dp)/10^{-7} \text{ bar}^{-1}$	6,0	32,7	37,6	69,1	250	590

Wie man dieser Tabelle entnehmen kann, wird die elektrostriktive Volumenkontraktion von links nach rechts stark zunehmen. Dies konnte an verschiedenen Gleichgewichten experimentell nachgewiesen werden, einige Reaktionsvolumina für die Dissoziation in Wasser und Methanol sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt⁴⁸:

$\Delta V^\infty/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	Phenol	4-Nitrophenol	Pikrinsäure	Piperidin
Wasser	-18,4	-10,0	-10,0	-26,8
Methanol	-38,5	-31,7	-25	-53

Abschließend kann wohl gesagt werden, daß die Theorie der Elektrostriktion qualitativ recht gute Ergebnisse zur Berechnung der Reaktionsvolumina für die Dissoziation von Elektrolyten in Lösungen liefert; von einem quantitativen Verständnis der ganzen Materie ist man aber noch recht weit entfernt.

In diesem Zusammenhang sei nur erwähnt, daß in der Theorie der Elektrostriktion das verwendete ϵ die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels darstellt. Nicht beachtet wird unter anderem dabei, daß die Dielektrizitätskonstante in der näheren Umgebung der gelösten Ionen wohl sehr stark vom makroskopischen Wert abweicht. Die Druckabhängigkeit von ϵ im Nah- und Fernbereich der Ionen dürfte zusätzlich noch unterschiedlich sein. Erste Ansätze, die dies berücksichtigen, wurden von Kharkatz et al.⁶⁴ gemacht, an dieser Stelle soll aber nicht darauf eingegangen werden.

1.6 Einfluß des Druckes auf chemische Reaktionen in Lösungen

Wie in Kapitel 1.3 gezeigt wurde, lautet die Beziehung für die Geschwindigkeitskonstanten nach der Theorie des Übergangszustandes

$$(1-15) \quad k = \chi \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad .$$

Unter der Voraussetzung, daß k und $K^\ddagger$ im selben Konzentrationsmaß angegeben werden und daß der Transmissionsfaktor χ als unabhängig von Druck und Temperatur angesehen wird³⁸, folgt

$$(1-44) \quad \ln K = \ln K^\ddagger + \ln T + \text{const.} \quad .$$

Differenziert man die Beziehung in Gl. (1-44) nach dem Druck, erhält man

$$(1-45) \quad \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial p} \right)_T \quad .$$

Da $\ln K^\ddagger$ proportional zu $\Delta G^\ddagger$, der Gibbs'schen Reaktionsenthalpie für die Bildung des Übergangszustandes ist, ergibt sich für die Druckabhängigkeit im molalen Konzentrationsmaß

$$(1-46) \quad - RT \left(\frac{\partial \ln K_m}{\partial p} \right)_T = V_X - aV_A - bV_B - \dots$$

$$(1-47) \quad = \Delta V^\ddagger \quad .$$

$\Delta V^\ddagger$ ist also die Differenz zwischen den Volumina des aktivierten Komplexes und der Ausgangsprodukte. Die Größe und das Vorzeichen von $\Delta V^\ddagger$ lassen Rückschlüsse auf den Mechanismus zu: ist $\Delta V^\ddagger$ negativ, so ist das Volumen des aktivierten Komplexes kleiner als das der Ausgangsprodukte, die Reaktion zum Übergangszustand läuft also unter Volumenkontraktion ab, etwa analog einem S_N2 Mechanismus. Ist dagegen $\Delta V^\ddagger$

positiv, läuft die Reaktion zum aktivierten Komplex unter Volumenvergrößerung ab, etwa analog einem S_N1 Mechanismus. Eine solche Unterscheidung zwischen zwei Reaktionsmechanismen konnte für die Reaktion von Fe^{3+} mit NCS^- gemacht werden⁶⁵.

Nach Überlegungen von Evans und Polanyi⁶⁶ läßt sich $\Delta V^\ddagger$ in zwei Anteile aufspalten: $\Delta V_1^\ddagger$ ist die Volumenänderung der Moleküle, wenn sie zum Übergangszustand reagieren, und $\Delta V_2^\ddagger$ ist die Volumenänderung im Lösungsmittel, die im wesentlichen wohl von der Änderung der Elektrostriktion herrührt. $\Delta V_1^\ddagger$ kann formal noch in zwei weitere Anteile aufgespalten werden: $\Delta V_{1f}^\ddagger$ ist der Anteil für die Bildung von Bindungen, und $\Delta V_{1b}^\ddagger$ ist der Anteil für die Brechung von Bindungen. Nach Abschätzungen von Hamann⁴¹ läßt sich zeigen, daß $\Delta V_{1b}^\ddagger$ häufig kleine positive Werte annimmt, während $\Delta V_{1f}^\ddagger$ häufig etwas größere negative Werte annimmt. Wird also beim Durchlaufen des aktivierten Zustandes gleichzeitig eine Bindung gebrochen und eine neue gebildet, überwiegt der bindungsbildende Anteil und $\Delta V_1^\ddagger$ wird negative Werte annehmen, dies konnte für mehrere Reaktionen bestätigt werden⁴¹.

Der Anteil des Aktivierungsvolumens $\Delta V_2^\ddagger$ rührt entweder von einer Umordnung des Lösungsmittels aus sterischen Gründen oder von einer Stärkung bzw. Schwächung der elektrostriktiven Wechselwirkungen zwischen den gelösten Spezies und dem Lösungsmittel her. Der erste Anteil dürfte bei Reaktionen

in der flüssigen Phase eine untergeordnete Rolle spielen, wichtig dürfte er bei Festkörperreaktionen sein. Der zweite Anteil dagegen kann wichtig werden, wenn während der Reaktion Ladungen gebildet oder neutralisiert werden.

Alle diese Überlegungen können aber nur als Arbeitshypothese angesehen werden, da zur Zeit noch keine Modellrechnungen möglich sind, die quantitativ richtige Ergebnisse liefern, obwohl schon einige Ansätze zur Berechnung der Reaktionen nichtkugelförmiger mehratomiger Moleküle existieren⁶⁷⁻⁷¹.

Zum Abschluß dieses Kapitels sei noch auf eine Überlegung von Evans und Polanyi⁶⁶ verwiesen, die die Verwendung von Aktivierungsparametern bei konstantem Volumen statt bei konstantem Druck vorschlugen. Die Verwendung solcher Größen soll den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion in einer direkteren Art und Weise dokumentieren. Der Zusammenhang zwischen Größen bei konstantem Volumen und konstantem Druck lautet⁶⁶:

$$(1-48) \quad \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Daraus folgt

$$(1-49) \quad \Delta U_V^\ddagger = \Delta H_P^\ddagger - \Delta V^\ddagger \cdot T \cdot \frac{\alpha_P}{\alpha_T}$$

$\Delta U_V^\ddagger$ ist die innere Aktivierungsenergie bei konstantem Volumen,

$\Delta H_p^\ddagger$ ist die Aktivierungsenthalpie bei konstantem Druck, $\Delta V^\ddagger$ ist das Aktivierungsvolumen, α_p ist der isobare Ausdehnungskoeffizient, T die absolute Temperatur und χ_T die isotherme Kompressibilität.

Setzt man diese Überlegungen sinngemäß fort, so muß bei konstantem Volumen $\Delta G^\ddagger$ durch $\Delta A^\ddagger$, der Helmholtz-Energie der Aktivierung, ersetzt werden. Für die Abhängigkeit von $\Delta A^\ddagger$ von der zugehörigen Variablen V folgt aus der Thermodynamik

$$(1-50) \quad RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial A^\ddagger}{\partial V} \right)_T$$

$$(1-51) \quad = \Delta p^\ddagger \quad .$$

$\Delta p^\ddagger$ bedeutet die Druckänderung, die auftritt, wenn bei konstantem Volumen ein Mol des Übergangszustandes gebildet wird. Der Zusammenhang zwischen $\Delta p^\ddagger$ und $\Delta V^\ddagger$ folgt zu

$$(1-52) \quad \left(\frac{\partial \ln k}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

$$(1-53) \quad \Delta p^\ddagger = \Delta V^\ddagger / V \cdot \chi_T \quad .$$

Allgemein wird angenommen, daß das Aktivierungsvolumen gegenüber dem Aktivierungsdruck im Hinblick auf die Interpretierbarkeit überlegen ist. Da außerdem Drücke leichter als Volumina zu messen sind, findet man praktisch keine Parameter bei konstantem Volumen in der Literatur. (In diesem Zusammenhang vergleiche z.B.^{72,73}).

2. Messungen von schnellen Reaktionen in Lösungen unter hohen Drücken

2.1 Meßmethoden

Die große Schwierigkeit bei der Messung von schnellen Reaktionen in Lösungen unter hohen Drücken besteht darin, diese Reaktionen hinreichend schnell auszulösen und den zeitlichen Verlauf der Konzentration eines oder mehrerer Reaktionspartner zu verfolgen. Liegen die Halbwertszeiten, also die Zeiten, in denen die Hälfte des Gesamtumsatzes erfolgt ist, in der Größenordnung von Minuten bis Stunden oder länger, so lassen sich relativ leicht aus dem Reaktionsgemisch repräsentative Proben unter Druck entnehmen, die nach Entspannung mit hoher Genauigkeit untersucht werden können. Mit dieser Methode lassen sich also Konzentrations-Zeit Kurven aller analytisch nachweisbaren Reaktionspartner darstellen. In diesen Zeitbereich fallen viele organische Synthesereaktionen, ihre Kinetik läßt sich also mit dieser Methode verfolgen, vergleiche z.B.^{44-47,49,50}.

Zu kürzeren Halbwertszeiten schließen sich die Strömungsmethoden an, die für Zeiten von Millisekunden bis Minuten geeignet sind. Hier werden zwei oder mehr Reaktionspartner in einer geeigneten Zelle schnell durchmischt, die Konzentration eines Reaktionspartners wird optisch oder durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Ein Einsatz dieser Methode

unter hohen Drücken wird bis heute in der Literatur nicht erwähnt; eine Apparatur wird zur Zeit erprobt⁷⁴.

Diese Methode ist allerdings nicht mehr auf Reaktionen anwendbar, deren Halbwertszeiten zwischen Mikro- und Millisekunden liegen; bei so kurzen Zeiten muß auf den Mischungsvorgang verzichtet werden. Für solche Messungen bieten sich die sog. Relaxationsverfahren an, bei denen ein bereits eingestelltes Gleichgewicht in sehr kurzen Zeiten gestört wird^{75,76}. Wie schon in Abschnitt 1.2 erwähnt, hängt das chemische Gleichgewicht von Druck und Temperatur, aber auch von der elektrischen Feldstärke E ab

$$(2-1) \quad K = f(p, T, E) .$$

Unter der Voraussetzung, daß das Gleichgewicht mit einem endlichen Reaktionsvolumen, einer endlichen Reaktionsenthalpie oder einem endlichen elektrischen Reaktionsmoment verbunden ist, kann durch eine schnelle Änderung eines oder mehrerer Parameter eine Störung des Gleichgewichtes erfolgen. Nach erfolgter Störung stellt sich ein neues Gleichgewicht ein, das chemische System strebt diesem neuen Zustand zu; diesen Vorgang bezeichnet man als chemische Relaxation. Die Einstellung des neuen chemischen Gleichgewichtes wird in der Regel über den zeitlichen Verlauf der optischen Absorption eines Reaktionspartners oder der Leitfähigkeit beobachtet. Die größte Bedeutung unter den Re-

laxationsmethoden haben die sog. Sprungmethoden, bei denen die Parameter p , T oder E in kurzer Zeit (auf jeden Fall schnell gegenüber der chemischen Relaxation) auf einen neuen Wert gebracht werden. Diese Verfahren sind in der Regel nur bei Normalbedingungen angewandt worden, für eine Übersicht siehe z.B.^{75,76}.

Untersuchungen von schnellen Reaktionen in Lösungen unter hohen Drücken lassen sich prinzipiell mit allen Relaxationsverfahren durchführen, bisher angewendet wurden Drucksprung, Stoßwellen und Temperatursprung-Verfahren.

In einer von Brower⁷⁷ entwickelten Apparatur lassen sich in Zeiten unter 1 ms Druckänderungen von ca. 250 bar von niedrigen zu hohen Drücken (positiver Drucksprung) und umgekehrt (negativer Drucksprung) bis zu Drücken von max. 1360 bar realisieren. Zu wesentlich kürzeren Anstiegszeiten des Druckes kommt man durch die Verwendung von Stoßwellen. In einem von Jost⁷⁸ entwickelten Stoßwellenrohr für Flüssigkeiten können positive Drucksprünge auf 1000 bar in Zeiten von ca. 1 μ s realisiert werden.

Temperatursprung-Apparaturen für hohe Drücke existieren erst seit 1973. Die Temperaturerhöhung erfolgt entweder durch die Entladung eines Hochspannungskondensators oder mittels optischer Aufheizung durch einen Laserpuls.

In einer von Caldin et al.⁷⁹ entwickelten Apparatur können Temperatursprünge von einigen Grad in Zeiten von ca. 500 μ s im Druckbereich bis zu 3 kbar ausgeführt werden. Die verwendeten Laser, Rubin- und Neodym-Laser, emittieren bei 694 bzw. bei 1060 nm. Bei diesen Wellenlängen ist allerdings die optische Absorption der meisten Lösungsmittel gering. Aus diesem Grund wird der Lösung ein Farbstoff zugesetzt, z.B. Vanadyl-Phtalocyanin⁸⁰. Der Farbstoff absorbiert die Energie des Laserpulses und überträgt sie durch Stöße schnell auf das Lösungsmittel.

Kürzere Aufheizzeiten (bis etwa 20 ns) können mit Lasern im "Q-switch" erreicht werden. Bei so kurzen Zeiten sinkt allerdings die aus dem Laser kommende Energie stark ab, so daß selbst in Mikrozellen (von ca. 50 μ l Inhalt) nur noch Temperatursprünge von 0,1 Grad erreicht werden können^{80,81}. Eine Anwendung dieser Technik auf Temperatursprünge unter hohen Drücken ist bis jetzt noch nicht erfolgt. Größere Absorption des Lösungsmittels erreicht man im Wellenlängenbereich oberhalb von 5000 nm. Dieser Bereich kann durch die Verschiebung der Wellenlänge eines Neodym-Lasers durch den stimulierten Ramaneffekt erreicht werden^{82,83}. Die experimentellen Schwierigkeiten dieses Verfahrens umgeht man, wenn man einen Laser verwendet, der in diesem Wellenlängenbereich emittiert. Der am weitesten entwickelte Laser, der in diesem Bereich emittiert, ist der CO₂-Laser, der bei 9600 und bei 10600 nm emittiert; für Temperatursprunganlagen ist er allerdings noch nicht verwendet worden.

Der Nachteil des Farbstoffzusatzes entfällt, wenn man die bewährte Temperatursprung-Methode, die von Eigen und Mitarbeitern entwickelt wurde⁷⁵, auf den Hochdruckbereich ausweitet. Das Prinzip des hier verwendeten Temperatursprung-Verfahrens (Entladung eines Kondensators) ist aus dem Schema in Abb. 1 ersichtlich.

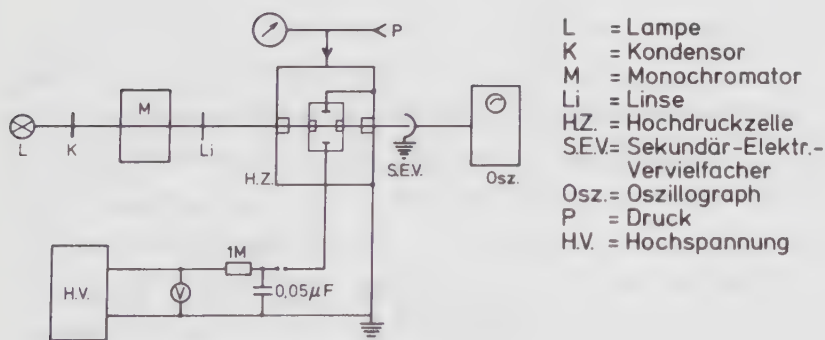


Abb. 1 Schematische Darstellung der Temperatursprung-Methode

Die zu untersuchende Lösung, die elektrolytisch leitend sein muß, (in der Regel wird dies durch Zugabe eines indifferenten Elektrolyten, meist eines 1:1 Elektrolyten wie z.B. NaCl, KNO_3 , NaClO_4 o.ä. erreicht), befindet sich zwischen zwei Gold- oder Platinelektroden. Ein durch einen Hochspannungsgenerator aufgeladener Hochspannungskondensator wird durch die als

ohmscher Widerstand wirkende Meßzelle gegen Erde entladen; die Entladung erfolgt aperiodisch gedämpft. Die elektrische Energie des Hochspannungskondensators bewirkt eine Erwärmung der Lösung. Die Änderung der Zusammensetzung des zu untersuchenden Systems folgt dem Temperatursprung mit einer dem System immanenten Verzögerung, der sog. Relaxationszeit. Der Reaktionsverlauf wird anhand der zeitlichen Änderung der optischen Absorption eines Reaktionspartners verfolgt, die spektralphotometrisch gewonnenen Werte werden mit einem Oszillographen oder einem schnellen Digitalspeicher ('transient recorder') registriert.

Die optische Einrichtung der Apparatur besteht aus einer Lampe, deren Brennfleck auf den Eintrittsspalt eines Monochromators abgebildet wird. Das Bild wird mit Hilfe eines Linsensystems in den Mittelpunkt der Temperatursprung-Zelle abgebildet, von dort gelangt es auf die Kathode eines Sekundärelektronen-Vervielfachers (SEV). Zur Kompensation von Lampeninstabilitäten wird im Zweistrahlbetrieb gearbeitet: ca. 10 Prozent des Gesamtlichtes werden vor dem Durchlaufen der Meßzelle ausgeblendet und auf einem zweiten SEV abgebildet. Vor Beginn der Messung werden die beiden Meßsignale durch einen Differenzverstärker kompensiert; gemessen wird nach dem Auslösen des Temperatursprunghes nur die Absorptionsänderung der Meßlösung als Funktion der Zeit. Die Signale werden mit einem 'transient recorder' aufgenommen und können auf Abruf von einem Schreiber wiedergegeben werden.

Der auf diese Weise zugängliche Zeitbereich umfaßt etwa 6 Größenordnungen: von ca. $1/\mu\text{s}$ bis zu 1 s. Der untere Grenzwert wird durch die Schnelligkeit des Entladungsvorganges des Kondensators bestimmt, der obere durch Einsetzen von Konvektion und Wärmeleitung an die Meßzellenwand. Will man zu noch kürzeren Aufheizzeiten durch elektrische Entladung kommen, so muß man die Kondensatoren durch ein Hochspannungs-Koaxialkabel mit geringer Induktivität ersetzen, auf diese Weise sind Aufheizzeiten bis herab zu 50 ns zugänglich⁷⁴.

Zur Untersuchung von Reaktionen unter hohen Drücken mit der Temperatursprung-Methode ist es erforderlich, die Meßzelle im Inneren eines Hochdruckautoklaven unterzubringen, der eine druckfeste Hochspannungsdurchführung und optische Fenster besitzen muß.

Soche Apparaturen wurden gleichzeitig von Yu, Waissbluth und Grieger⁸⁵, Jost³⁷ (s. Kap. 3.1) sowie Vanhorebeek⁸⁶ entwickelt.

2.2 Zeitlicher Verlauf von Temperatur und Druck

Wird die Meßzelle parallel zum Hochspannungskondensator der Kapazität C geschaltet, so wird bei Entladung die Energie $1/2 CU_0^2$ im elektrolytisch leitenden Medium dissipiert (U_0 ist die Ladespannung des Kondensators). Ist die Eigeninduk-

tivität L des gesamten Stromkreises klein, so daß gilt

$$(2-2) \quad \frac{1}{2} R C \gg \frac{2 L}{R}$$

(R = Gesamtwiderstand des Entladungskreises),

lautet die Beziehung für den während der Entladung fließenden Strom I als Funktion der Zeit

$$(2-3) \quad I = (U_0/R) \exp (-t/RC) \quad .$$

R schließt nicht nur den Widerstand der mit Meßlösung gefüllten Zelle R_z ein, sondern enthält auch Verluste durch Skin-Effekt, Wirbelströme, Strahlungsverluste, etc. Für eine angenommene homogene Stromdichte in der Meßzelle ergibt sich die Temperaturerhöhung ΔT zu

$$(2-4) \quad \Delta T = \int_0^t \frac{I^2 R}{V c_p \varrho} dt$$

(V = effektives, aufgeheiztes Volumen der Meßzelle in cm^3 , c_p = Wärmekapazität bei konstantem Druck in $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$, ϱ = Dichte der Meßlösung in g cm^{-3}).

Erfolgt die Aufheizung schneller als sich die thermische Ausdehnung fortpflanzen kann, muß c_p durch c_v , der Wärmekapazität bei konstantem Volumen, ersetzt werden. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Volumenänderungen etwa gleich der Schallgeschwindigkeit in der betreffenden Lösung

ist, beträgt die Ausdehnungszeit bei den hier verwendeten Meßzellen einige Mikrosekunden⁷⁵. Mit der schnellen Aufheizung tritt also zusätzlich zur Temperaturerhöhung noch eine Drucksteigerung hinzu. Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von R , c_p und φ und mit $R = R_z$ erhält man bei einer exponentiellen Entladung des Kondensators für die zeitliche Änderung der Temperatur

$$(2-5) \quad \Delta T = \frac{C U_o^2}{2 V \varphi c_p} \cdot [1 - \exp(-2t/RC)]$$

$$(2-6) \quad = \Delta T(t=\infty) \cdot [1 - \exp(-2t/RC)] \quad .$$

Hieraus ergibt sich als Zeitkonstante der Aufheizung $\tau_T = RC/2$, die Zeit, in der sich die Temperatur auf $1/e$ der Gesamtänderung dem Endwert genähert hat. Für $t \rightarrow \infty$ ergibt sich die Gesamt-Temperaturänderung ΔT aus Gl. (2-6) zu

$$(2-7) \quad \Delta T = \frac{C U_o^2}{2 V \varphi c_p} \quad .$$

Erfolgt die Erwärmung der Lösung 'schnell', d.h. in Zeiten von wenigen Mikrosekunden, ist die Ausdehnung der Lösung durch die Temperaturerhöhung erst nach ca. 10-20 μs abgeschlossen, da die Ausdehnung mit Schallgeschwindigkeit (in Wasser bei 25 °C und 1 bar etwa 1,5 mm μs^{-1}) abläuft. Die Erwärmung findet in diesem Fall unter isochoren Bedingungen statt, d.h. $dV = 0$. Sie zieht eine Druckänderung nach sich, was zur Ausbildung einer Stoßwelle führt. Ihre Amplitude

kann aus dem totalen Differential des Volumens von p und T abgeleitet werden zu

$$(2-8) \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

Daraus folgt

$$(2-9) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}$$

$$(2-10) \quad = \frac{\alpha_p}{\chi_T}$$

Hierbei ist α_p der thermische Ausdehnungskoeffizient und χ_T der isotherme Kompressibilitätskoeffizient der Lösung. Für Wasser bei einer Temperatur von 20 °C ergibt sich unter isochoren Bedingungen ein Druckanstieg von $(dp/dT)_V = 4,6 \text{ bar K}^{-1}$. Während der ersten ca. 10-20 μs nach Auslösen des Temperatursprunges tritt also noch zusätzlich eine Beeinflussung des Gleichgewichtes durch den Druck ein nach der Beziehung

$$(1-36) \quad - RT \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = \Delta V$$

Der Beitrag des Reaktionsvolumens ΔV an der gesamten Gleichgewichtsverschiebung (durch Temperatur und Druck) ist in der Regel klein gegenüber der Verschiebung durch ΔH und kann

daher vernachlässigt werden. (Bei einem typischen Reaktionsvolumen von $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und einer typischen Reaktionsenthalpie von 10 kJ mol^{-1} ergibt sich bei 25°C bei einer isochoren Aufheizung um 5 K ein Druckanstieg um 23 bar . Dabei beträgt die Beeinflussung des Gleichgewichtes durch den Druck nur etwa $0,6$ Prozent der Beeinflussung durch die Temperaturerhöhung).

2.3 Spektralphotometrische Registrierung der Gleichgewichtsverschiebung

Durch die Temperaturerhöhung wird eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes ausgelöst, beschrieben wird diese Änderung durch die van t'Hoff'sche Gleichung

$$(2-11) \quad RT^2 \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \Delta H \quad .$$

ΔH ist die Reaktionsenthalpie des betrachteten Systems. Ist die Temperaturänderung hinreichend klein, kann statt des Differentialquotienten ein Differenzenquotient bei konstantem Druck angesetzt werden zu

$$(2-12) \quad RT^2 \Delta \ln K = \Delta H \cdot \Delta T \quad .$$

Die Temperatursprung-Methode ist also auf alle Reaktionen anwendbar, die eine genügend große Reaktionsenthalpie be-

sitzen, in der Regel ist $|\Delta H|$ größer als einige kJ mol^{-1} .

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels soll der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtsänderung und der Absorptionsänderung der Lösung hergeleitet werden.

Zur Auswertung von Relaxationssignalen muß die Abhängigkeit des Meßsignals von der Änderung der Gleichgewichtskonstanten bekannt sein. Der Sekundärelektronen-Vervielfacher liefert einen Strom i proportional zur Lichtintensität I . Der Photostrom wird über einen Arbeitswiderstand gegen Masse kurzgeschlossen. Der längs des Widerstandes auftretende Spannungsabfall wird dann am Oszillographen registriert. Bei der Annahme der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes gilt

$$(2-13) \quad I = I_0 \exp(-2,303 d \cdot \sum_i \epsilon_i c_i) \sim i \sim U$$

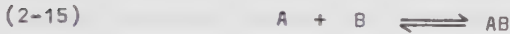
(I_0 = Gesamtlichtstärke, d = Lichtweg, ϵ_i = dekadischer Extinktionskoeffizient der Spezies i , c_i = Konzentration der Spezies i).

Für hinreichend kleine Änderungen der Lichtintensität folgt aus Gl. (2-13)

$$(2-14) \quad \Delta E = - \frac{\Delta U}{U_0} = 2,303 d \cdot \sum_i \epsilon_i \cdot c_i$$

(ΔE = Extinktionsänderung, U_0 = Gesamtspannung des Meßsignals).

Die relative Änderung des Meßsignals ist also direkt proportional zur absoluten Änderung der Konzentration der Spezies i. Für ein einstufiges Reaktionssystem der Form



lautet das Massenwirkungs-Gesetz

$$(2-16) \quad K = \frac{c_{AB}}{c_A \cdot c_B}$$

bzw.

$$(2-17) \quad \ln K = \ln c_{AB} - \ln c_A - \ln c_B \quad .$$

Differenziert man $\ln K$ nach den einzelnen Konzentrationen, so erhält man

$$(2-18) \quad \frac{\partial \ln K}{\partial c_{AB}} = \frac{1}{c_{AB}} ; \quad \frac{\partial \ln K}{\partial c_A} = \frac{-1}{c_A} ; \quad \frac{\partial \ln K}{\partial c_B} = \frac{-1}{c_B} \quad .$$

Das totale Differential von $\ln K$ in Abhängigkeit von den Konzentrationen lautet

$$(2-19) \quad d \ln K = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial c_{AB}} \right) dc_{AB} + \left(\frac{\partial \ln K}{\partial c_A} \right) dc_A + \left(\frac{\partial \ln K}{\partial c_B} \right) dc_B \quad .$$

Setzt man (2-18) in Gl. (2-19) ein, ergibt sich

$$(2-20) \quad d \ln K = \frac{dc_{AB}}{c_{AB}} - \frac{dc_A}{c_A} - \frac{dc_B}{c_B} \quad .$$

Unter Verwendung des Satzes der Massenerhaltung

$$(2-21) \quad \Delta c_A = \Delta c_B = -\Delta c_{AB}$$

folgt aus (2-20) für hinreichend kleine Änderungen von $\Delta \ln K$

$$(2-22) \quad \Delta \ln K = \Delta c_{AB} \left(\frac{1}{c_{AB}} + \frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_B} \right).$$

Wenn bei der verwendeten Wellenlänge des Lichtes die Gesamt-
extinktion gleich der Summe der Einzelextinktionen ist

$$(2-23) \quad E = (\epsilon_{AB} \cdot c_{AB} + \epsilon_A \cdot c_A + \epsilon_B \cdot c_B) \cdot 2,303 \cdot d,$$

ergibt sich für eine Änderung des Meßsignals ΔE

$$(2-24) \quad \Delta E = 2,303 \cdot d \cdot (-\epsilon_{AB} + \epsilon_A + \epsilon_B) \left(\frac{1}{c_{AB}} + \frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_B} \right)^{-1} \Delta \ln K.$$

Aus Gl. (2-24) kann nun ein Zusammenhang zwischen Reaktions-
enthalpie und Meßsignal für kleine Änderungen von $\Delta \ln K$ ge-
geben werden zu

$$(2-25) \quad \Delta H = \frac{\Delta E \cdot RT^2}{2,303 \cdot d \cdot \Delta T} \cdot \frac{\left(\frac{1}{c_{AB}} + \frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_B} \right)}{(-\epsilon_{AB} + \epsilon_A + \epsilon_B)}.$$

Aus einem erhaltenen Meßsignal können nun zwei unabhängige
Informationen gewonnen werden: aus der Amplitude ΔE , der
Änderung der Extinktion, kann die Reaktionsenthalpie, aus

dem zeitlichen Verlauf der Extinktion die Relaxationszeit gewonnen werden. Auf die Auswertung der Amplituden soll bei den einzelnen Messungen noch einmal ausführlich eingegangen werden, die Bedeutung der Relaxationszeit soll in Kap. 2.5 genauer erläutert werden.

2.4 Auswertung spektralphotometrischer Messungen⁸⁷

In dieser Arbeit werden Proton-Transfer-Reaktionen von schwachen intramolekular gebundenen Säuren mit dem Hydroxylion beschrieben. Anhand eines Beispiels soll die Methode der spektralphotometrischen Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten gezeigt werden.

Betrachtet wird die allgemeine bimolekulare Reaktion einer schwachen Säure AH^{z-} mit OH^-



(In der folgenden Betrachtung werden die Ladungen aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.)

Unter der Voraussetzung, daß OH^- im betreffenden Wellenlängenbereich keine Absorption aufweist, dagegen die schwache Säure sowie deren Anion absorbieren, gilt unter der Annahme der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes bei einer optischen Weglänge von 1 cm

$$(2-27) \quad E = \epsilon_{AH} \cdot c_{AH} + \epsilon_A \cdot c_A$$

(ϵ = Extinktionskoeffizient, c = molale Konzentration).

Unter der Voraussetzung der Massenerhaltung gilt dann

$$(2-28) \quad c^0 = c_{AH} + c_A$$

(c^0 = Einwaagekonzentration an schwacher Säure).

Substituiert man in Gl. (2-27) c_A aus Gl. (2-28), erhält man

$$(2-29) \quad E = \epsilon_{AH} \cdot c_{AH} + \epsilon_A \cdot (c^0 - c_{AH})$$

Für die Gesamtextinktion sind zwei Grenzfälle denkbar, die im stark sauren bzw. im stark alkalischen pH-Bereich liegen. Für den sauren Bereich, in dem die Säure vollständig protoniert vorliegt, gilt

$$(2-30) \quad E_0 = \epsilon_{AH} c^0$$

Für den alkalischen Bereich, in dem die Säure vollständig deprotoniert vorliegt, gilt entsprechend

$$(2-31) \quad E_\infty = \epsilon_A c^0$$

Bildet man die Differenz ($E - E_0$), so erhält man

$$(2-32) \quad E - E_0 = (c^0 - c_{AH}) \cdot (\epsilon_A - \epsilon_{AH}) \cdot$$

Für die Differenz $(E_\infty - E)$ folgt

$$(2-33) \quad E_\infty - E = c_{AH} \cdot (\epsilon_A - \epsilon_{AH}) \cdot$$

Bildet man den Quotienten aus Gln. (2-32) und (2-33), so ergibt sich

$$(2-34) \quad \frac{E - E_0}{E_\infty - E} = \frac{(c^0 - c_{AH}) \cdot (\epsilon_A - \epsilon_{AH})}{c_{AH} \cdot (\epsilon_A - \epsilon_{AH})}$$

$$(2-35) \quad = \frac{c_A}{c_{AH}} \cdot$$

Unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

$$(2-36) \quad K = \frac{c_A}{c_{AH} \cdot c_{OH}}$$

folgt für Gl. (2-35)

$$(2-37) \quad \frac{E - E_0}{E_\infty - E} = K \cdot c_{OH}$$

bzw.

$$(2-38) \quad E = E_0 + (E_\infty - E) \cdot K \cdot c_{OH} \cdot$$

Wenn E_0 und E_∞ bekannt sind (aus Messungen der Extinktion

ca. 3 pH-Einheiten oberhalb und unterhalb des pK-Wertes der betrachteten Säure), so kann die Gleichgewichtskonstante aus der Steigung der Auftragung von E gegen $(E_{\infty} - E) \cdot c_{OH^-}$ bestimmt werden.

In dieser Betrachtung sind nur die Konzentrationen der beteiligten Reaktionspartner berücksichtigt. K ist aber nur dann eine Konstante, wenn die Ionenkonzentrationen klein sind oder wenn die Ionenstärke konstant ist. Bei endlichen Ionenstärken muß K mit den Aktivitätskoeffizienten γ der einzelnen Ionen korrigiert werden, d.h.

$$(2-39) \quad K = K' \cdot \gamma$$

mit

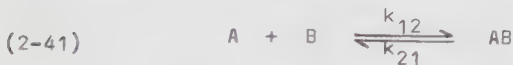
$$(2-40) \quad \gamma = \frac{\gamma_A}{\gamma_{AH} \cdot \gamma_{OH}} \quad .$$

In der Regel wird aber bei konstanter Ionenstärke gearbeitet: man gibt einen Überschuß eines indifferenten Elektrolyten, z.B. KNO_3 hinzu - ein typischer Wert ist $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ -, in diesem Falle ist γ konstant. Aus der Auftragung von Gl. (2-38) ergibt sich dann ein Wert für K' , der auf die jeweils eingestellte Ionenstärke bezogen ist. Im folgenden wird $K' = K$ gesetzt, K soll die Gleichgewichtskonstante für die reale Lösung bei konstanter Ionenstärke darstellen.

2.5 Auswertung der Relaxationsexperimente⁷⁵

Eine schnelle sprungförmige Temperaturänderung löst bei einem chemischen System mit endlicher Reaktionsenthalpie einen Reaktionsvorgang aus, der zur Einstellung eines neuen chemischen Gleichgewichtes führt; diesen Vorgang bezeichnet man als chemische Relaxation.

Das Zeitgesetz für die Bildung eines Reaktionspartners AB im einstufigen Reaktionssystem



lautet

$$(2-42) \quad \frac{d \Delta c_{AB}}{dt} = k_{12} \cdot c_A \cdot c_B - k_{21} \cdot c_{AB}$$

(k_{12} und k_{21} sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion).

Unter der Voraussetzung, daß die durch die Temperaturerhöhung ausgelöste Konzentrationsverschiebung klein gegenüber den gesamten Gleichgewichtskonzentrationen ist, d.h.

$$(2-43) \quad |c_i - \bar{c}_i| \ll \bar{c}_i$$

(c_i = momentane Konzentration, $\bar{c}_i$ = Gleichgewichtskonzentration, $|c_i - \bar{c}_i|$ = momentane Abweichung der Konzentration von der Gleichgewichtskonzentration),

folgt für kleine Abweichungen $\Delta c_{AB} = |c_{AB} - \bar{c}_{AB}|$ von der Gleichgewichtskonzentration die lineare Differentialgleichung

$$(2-44) \quad \frac{d \Delta c_{AB}}{d t} = - \Delta c_{AB} [k_{12} \cdot (\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21}] .$$

Definiert man an dieser Stelle die Relaxationszeit τ zu

$$(2-45) \quad \tau = \left(k_{12} \cdot (\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21} \right)^{-1} ,$$

lautet Gl. (2-44)

$$(2-46) \quad \frac{d \Delta c_{AB}}{d t} = - \frac{\Delta c_{AB}}{\tau}$$

Unter der Voraussetzung, daß die Aufheizzeit kurz gegenüber der Relaxationszeit ist⁷⁵, lassen sich durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit die beiden Geschwindigkeitskonstanten nach Gl. (2-45) bestimmen. Mit Hilfe der beiden Geschwindigkeitskonstanten läßt sich zusätzlich noch die Gleichgewichtskonstante bestimmen nach

$$(2-47) \quad K = \frac{k_{12}}{k_{21}} .$$

Die Auswertung der Relaxationszeiten der einzelnen Reaktionen wird in den folgenden Kapiteln noch im einzelnen behandelt (s. Kap. 5).

3. Aufbau der Apparaturen

3.1 Hochdruck-Temperatursprung-Apparatur

Die Messungen wurden an einer Hochdruck-Temperatursprung-Apparatur durchgeführt, die von A.Jost entwickelt wurde³⁷. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Zeitbereich der Apparatur auf die Messung von Relaxationszeiten im Mikrosekundenbereich ausgedehnt. An dieser Stelle sollen nur die Grundzüge der Apparatur erläutert werden, für eine detaillierte Darstellung s.⁸⁸.

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus Temperatursprung-Meßzellen, Hochdruckautoklaven, Hochspannungsversorgung, optischem System (Lichtquelle, Linsensystem, Monochromator) und Registriereinheiten (Photomultiplier(SEV), Oszillograph, 'transient recorder').

Die Form der verwendeten Meßzellen ist aus Abb. 2 ersichtlich. Sie bestehen aus einem zylindrisch gedrehten Kunststoffteil, in das von unten ein Kunststoffsockel, von oben ein Edelstahldeckel eingeschraubt wird. Im Sockel und am Deckel werden zwei Gold- oder Platinelektroden angeschraubt. Die Elektroden müssen sorgfältig abgerundet sein, um Überschlüsse durch hohe Feldstärken an Kanten zu vermeiden. Der Abstand der beiden Elektroden beträgt etwa 18 mm. Der Raum, in den die Elektroden hineinragen, ist parabolisch aufge-

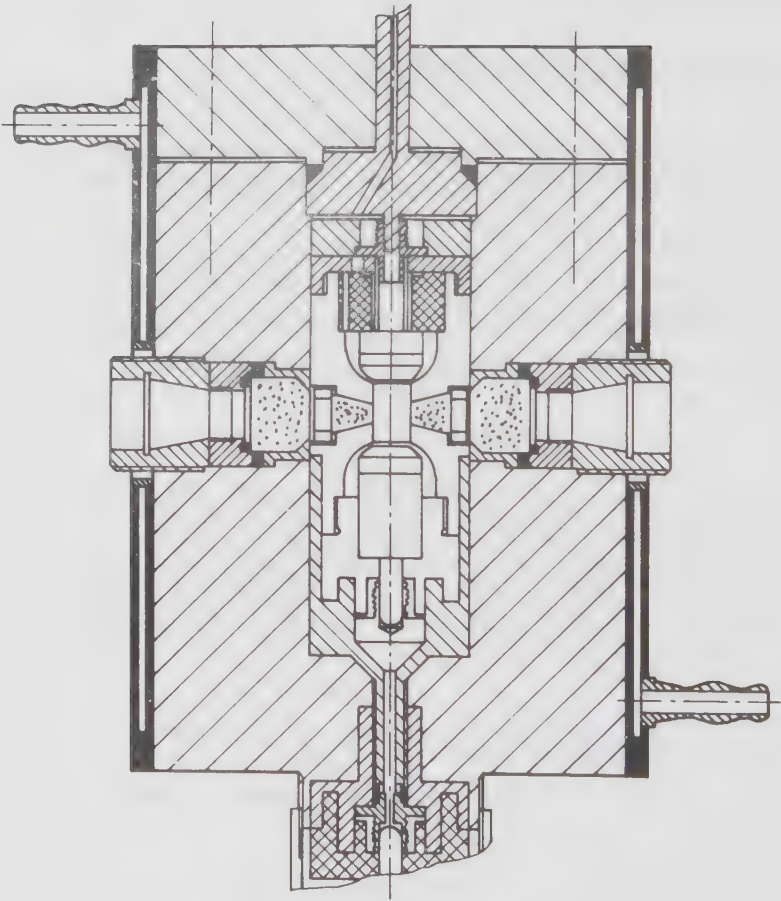


Abb. 2 Temperatursprung-Hochdruckautoklav mit einge-
setzter Meßzelle

bohrt. In der Mitte der Zelle hat der Kunststoffkörper einen quadratischen Querschnitt von 7 bzw. 10 mm Kantenlänge. Die Höhe des quadratischen Teils beträgt etwa 15 mm. Auf zwei sich gegenüberliegenden Seiten befinden sich zwei konisch geschliffene Saphirfenster, die bündig mit der Zelleninnenseite abschließen. Der Gesamtinhalt der Zellen beträgt etwa 8 cm^3 , das tatsächlich erwärmte Volumen (effektives Volumen), das durch den quadratischen Teil und die Elektroden begrenzt wird, beträgt dagegen nur ca. 0,8 bis 2 cm^3 , je nach Querschnitt des Mittelteils. Die innere Form der Meßzelle ist so gewählt, daß sich im Bereich der Fenster während der Entladung ein homogenes elektrisches Feld aufbaut, was eine nahezu gleichmäßige Aufheizung der Lösung gewährleistet. Die in dieser Arbeit verwendeten Meßzellen bestanden aus schwarzem Polyamid (Handelsname Dynal) mit Querschnitten von 7 und 10 mm.

Beim hier gewählten Konstruktionsprinzip stehen Meßzelle und Innenbohrung des Autoklaven unter demselben Überdruck, die Meßzelle muß also nicht druckfest sein. Der Druckausgleich geschieht über eine Bohrung im Deckel der Meßzelle. Für Messungen unter Druck kann die Meßzelle verschlossen werden. Die Druckübertragung geschieht dann mittels eines Silikonschlauches, der auf den Zellendeckel geschraubt wird. So kann verhindert werden, daß sich das verwendete Druckgas in der Meßlösung löst.

Der verwendete Hochdruckautoklav mit eingesetzter Meßzelle ist im Querschnitt in Abb. 2 zu erkennen. Er besteht aus dem Edelstahl Remanit 4122 und ist für Drücke bis 4 kbar im Temperaturbereich von - 50 bis + 200 °C ausgelegt. Im Inneren befindet sich eine Bohrung zur Aufnahme der Meßzellen. Von unten ist eine druckfeste Hochspannungs-Zuführung eingebaut, die bis zu einer Maximalspannung von 100 kV durchschlagsfest ist. Auf die Hochspannungs-Zuführung wird die Meßzelle aufgesetzt, die untere Elektrode ist so mit der äußeren Hochspannung verbunden. Die obere Elektrode ist durch einen Schleifkontakt aus Kupfer mit dem Autoklaven (Masse) verbunden. In Höhe der Saphirfenster der Meßzellen befinden sich im Autoklaven auf zwei sich gegenüberliegenden Seiten druckfeste Saphirfenster, die mit einer eingepaßten Teflondichtung abgedichtet werden. Der Autoklav kann mit zwei verschiedenen Deckeln verschlossen werden: 1. ein 30 mm starker Deckel mit einer Bridgman-Dichtung (in Abb. 2 eingezeichnet) und 2. ein 20 mm starker Deckel mit einer O-Ring Dichtung. Der erste Deckel kann für Drücke bis 4 kbar verwendet werden, der zweite für Drücke bis 2 kbar. Der zweite Deckel wird überwiegend im unteren Druckbereich eingesetzt, da er einfacher in der Handhabung ist. Beide Deckel werden mit 8 Schrauben befestigt.

Die Thermostatisierung erfolgt durch einen eng anliegenden doppelwandigen Kupfermantel, der von thermostatisiertem Wasser durchflossen wird. Die Temperaturmessung erfolgt

durch ein Stahlmantel-Thermoelement, das druckdicht über eine Kapillare durch den Deckel in die obere Elektrode eingeführt wird. Durch diese Kapillare wird auch der Drucküberträger, komprimierter Stickstoff, in die Zelle gepumpt. Der Druck wird mit einem Membrankompressor erzeugt und auf einem Heise-Manometer mit einer Genauigkeit von ± 3 bar abgelesen. Unterhalb des Deckels ist genug Raum, um den zur Vermeidung der Gaslösung an der Meßzelle angeschraubten Siliconschlauch unterzubringen. Verzichtet man auf die Verwendung des Schlauches, so wird bei gefüllter Meßzelle durch eine Diffusionsstrecke gelöster Stickstoff erst nach Zeiten von über 10 Stunden in den Bereich der Fenster gelangen.

Als Hochspannungsversorgung dient ein nicht stabilisierter Hochspannungstransformator mit nachgeschaltetem Gleichrichter bis zu einer Maximalspannung von ± 60 kV. Die Stabilität der Hochspannung hängt von der primärseitig angelegten Wechselspannung ab. Für die Messungen wurde eine stabilisierte Wechselspannung von 220 V verwendet, deren Schwankungen kleiner als 0,1 Prozent sind; das bedeutet bei einer Hochspannung von 25 kV eine Stabilität von besser als ± 25 V. Die Hochspannung kann über ein primärseitig angeschlossenes Digitalvoltmeter auf ± 100 V genau abgelesen werden. Über einen Ladewiderstand wird der Hochspannungs-Kondensator aufgeladen, es standen Kondensatoren von 10, 50 und 500 nF zur Verfügung, die alle geringe Eigeninduktivitäten besitzen. Durch die geeignete Wahl des Kondensators kann bei den ver-

wendeten Meßzellen und Lösungen eine Anstiegszeit der Temperatur zwischen ca. 0,8 und 15 μ s erreicht werden.

Der Kondensator wird über eine pneumatisch betriebene Funkenstrecke durch die Meßzelle entladen. Gleichzeitig wird durch eine induktive Schleife um die Funkenstrecke ein Triggerimpuls ausgelöst. Er dient zum Starten der Registriereinheiten, gleichzeitig steuert er einen Monoflop an, der den Hochspannungs-Transformator ausschaltet. Der gesamte Entladungskreis ist koaxial aufgebaut, um Verluste durch Induktivitäten klein zu halten. Trotzdem wurden starke Einstreuungen in die Registriereinheiten beobachtet. Die induzierten Störspannungen U sind den entstehenden Magnetfeldern mit der magnetischen Feldstärke H und den damit fließenden Strömen I proportional, d.h.

$$(3-1) \quad U_{\text{ind}} \sim \frac{dH}{dt} \sim \frac{dI}{dt} .$$

Zu Beginn der Entladung fließen im Entladungskreis außerordentlich hohe Ströme bis ca. 1500 A. Daraus folgt, daß (dI/dt) Werte in der Größenordnung von 10^9 A s^{-1} erreicht. Diese Ströme induzieren starke Magnetfelder, auf deren Abschirmung später noch eingegangen werden soll.

Die spektralphotometrische Beobachtungseinrichtung besteht aus Lampe, Monochromator, Strahlenteiler und zwei Sekundärelektronen-Vervielfachern (SEV). Die Lichtquelle

ist eine Xe-Hg-Hochdruckbogenlampe mit einer Leistung von 200 Watt. Zur Vermeidung von Lampeninstabilitäten wird die Lampe durch ein hochstabilisiertes Netzgerät betrieben, das seinerseits aus dem hochkonstanten Wechselstromnetz gespeist wird. Zusätzlich wird der Lichtbogen mittels eines Permanentmagneten stabilisiert. Der Lichtbogen wird durch zwei Quarzlinsen auf den Eingangsspalt eines Gitter-Monochromators abgebildet. Das monochromatische Licht fällt auf eine Quarzscheibe, die als Strahlenteiler wirkt: ca. 10 Prozent des Gesamtlichtes fällt direkt auf einen SEV, während ca. 90 Prozent durch die Meßzelle hindurch auf einen weiteren SEV fallen. Das Signal des Vergleichs-SEV wird mit einem Verstärker auf die gleiche Größe gebracht wie das Signal des Meß-SEV. Mit dieser Differenzanordnung können Intensitätsschwankungen der Lichtbogenlampe kompensiert werden. Da die Schwankungen des Lichtbogens etwa eine Frequenz von einigen Hertz haben, kann im Bereich unterhalb einer Millisekunde im Einstrahlbetrieb gearbeitet werden; im Falle der Proton-Transfer-Reaktionen wurde auf den Zweistrahlbetrieb verzichtet.

Als SEV wird ein Typ EMI 9558 QB verwendet, der im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich empfindlich ist, seine Anstiegszeit beträgt minimal ca. 10^{-8} s. Die Hochspannung für die Dynoden wird mit einem hochstabilisierten Netzgerät erzeugt, die Konstanz beträgt 0,01 Prozent/h. Diese Konstanz ist erforderlich, da die Verstärkung eines SEV

etwa mit der fünften Potenz der Spannung verläuft. Das bei der Messung entscheidende Signal/Rausch-Verhältnis S/N (signal to noise ratio) ist gegeben durch

$$(3-2) \quad \left(\frac{S}{N}\right)^2 = \frac{\varphi K}{2 e \Delta f}$$

(φ = Lichtstrom in lm, K = Kathodenempfindlichkeit in $\mu A/lm$, e = Elementarladung in As, Δf = Bandbreite der Frequenz in Hz).

Bei gegebener Bandbreite und Kathodenempfindlichkeit ist also S/N um so besser, je höher der Lichtstrom ist. Dabei ist allerdings darauf zu achten, daß man nicht in den Sättigungsbereich des SEV gerät, in dem Proportionalität zwischen einfallendem Licht und dem Anodenstrom nicht mehr gewährleistet ist. An die Anode ist ein Emitterfolger angeschlossen⁷⁶, der den Ausgang zum Verstärker niederohmig macht. Als Speisespannung dient ein ± 15 V lieferndes stabilisiertes Netzgerät.

Die Bandbreite wurde für die kinetischen Messungen auf 1 MHz (entsprechend einer Anstiegszeit von $0,17/\mu s$), für die Messungen der Wärmekapazität auf 30 kHz (entsprechend einer Anstiegszeit von $5,3/\mu s$) begrenzt.

Die Meßsignale wurden über einen Vorverstärker auf einen digitalen Speicher ('transient recorder') gegeben. Der Speicher (Waveform Recorder 805 der Fa. Biomation) hat

vertikal eine Auflösung von 8 bit entsprechend einer Genauigkeit von 0,25 Prozent. Die Zeitachse hat 11 bit = 2048 Punkte, das Gerät kann von 0,2 μ s bis 200 ms pro Punkt betrieben werden. Die Speicherinhalte können mit einer Frequenz von 1 kHz auf einem Oszillographen wiedergegeben werden oder mit einer Geschwindigkeit von 10 Punkten pro Sekunde auf einem x-t-Schreiber ausgeschrieben werden. Das Gerät wurde stets in der Stellung 'pre trigger' betrieben, d.h., daß auch noch das Signal unmittelbar vor Auslösen des Temperatursprunges registriert wird. Dies ist besonders wichtig für die Auswertung von Relaxationsamplituden. Das ankommende Triggersignal (in der Größenordnung von 10 V bei einer Anstiegszeit von ca. 0,1 μ s) löst den im 'single sweep' betriebenen Oszillographen aus. Gleichzeitig wird mit dem + Gate des Oszillographen der ebenfalls im 'single sweep' betriebene 'transient recorder' ausgelöst. Diese indirekte Ansteuerung wurde gewählt, um die über die Triggerkabel eingestreuten Störsignale abzuschirmen.

Obwohl die SEV mit μ -Metall-Abschirmungen betrieben wurden und nur BNC-Koaxialkabel verwendet wurden, waren die Einstreuungen zuerst so stark, daß Messungen unter ca. 50 μ s nahezu unmöglich waren. Die induzierten Spannungen waren so groß, daß durch ein freihängendes Kabel in einigen Metern Abstand von der Entladung die Triggerung des Oszillographen ausgelöst wurde. Zur Verminderung der Einstreuungen wurden folgende Maßnahmen getroffen:

1. Von unten wurde ein Kupferrohr an den Autoklaven angesetzt, durch das koaxial das Hochspannungskabel vom Kondensator zur Meßzelle verläuft. Am Ende des Rohres sind vier dicke Kupferlitzen angelötet, die jeweils um 90° versetzt in einem Kupferring enden, der mit dem Kondensatorgehäuse verschraubt ist. Dieser Ring ist außerdem der zentrale Erdungspol, hier werden alle Geräte geerdet. Diese Maßnahme soll Störungen durch Erdschleifen verhindern.

2. Alle Kabel wurden mit Aluminiumfolie umwickelt und noch durch einen flexiblen Metallglieder-Schlauch geschützt.

3. Das mit Röhren bestückte Hochspannungs-Versorgungsgerät für die Dynoden der SEV wurde durch ein volltransistorisiertes Gerät ersetzt, da das Röhrengerät stark auf Störungen reagierte.

4. Der Abstand zwischen SEV und Meßzelle wurde vergrößert. Bei den kinetischen Messungen wurde stets im Einstrahlbetrieb gearbeitet, da die Einstreuungen über den SEV des Vergleichsstrahls zu groß waren, als daß Messungen in den ersten 50 μ s möglich gewesen wären. Zusätzlich zur μ -Metallabschirmung wurden die SEV noch mit Aluminiumfolie umwickelt. Einstreuungen in die Oszillographen selbst wurden nicht beobachtet. Durch diese Maßnahmen konnte das aus der Entladung resultierende Störsignal weitgehend unterdrückt werden.

3.2 Hochdruckmeßzelle für Gleichgewichtsuntersuchungen

Ein Querschnitt durch die verwendete Hochdruckmeßzelle für Gleichgewichtsuntersuchungen ist in Abb. 3 zu sehen.

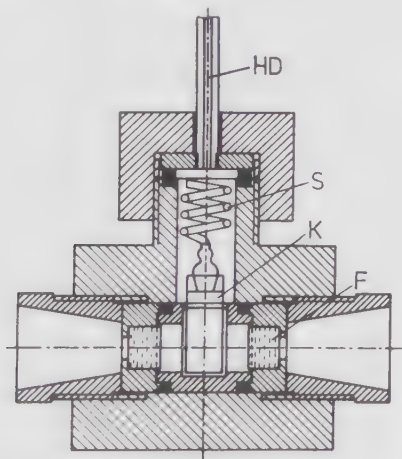


Abb. 3 Hochdruckmeßzelle für Gleichgewichtsuntersuchungen

HD = Hochdruckanschluß, S = Silikonschlauch, K =
Küvette, F = Fenster

Die Meßzelle besteht aus 17-4 PH und ist für Drücke bis 2,5 kbar ausgelegt. In die Meßzelle ist ein Röhrensystem eingebaut, das von thermostatisiertem Wasser durchflossen wird. Die Temperatur innerhalb der Meßzelle wird durch ein druckdicht eingeführtes Stahlmantel-Thermoelement an der Unterseite der Quarzküvette gemessen. Die Meßlösung befindet sich in einer Quarzküvette; es können Quarzküvetten bis zu

einer Schichtdicke von maximal 20 mm verwendet werden. Durch eine in den Autoklaven eingearbeitete Führung können die Küvetten immer reproduzierbar eingesetzt werden. Der Autoklav hat auf zwei sich gegenüberliegenden Seiten zwei Saphirfenster, durch die Extinktionsmessungen gemacht werden können. Der Raum zwischen der Küvette und den Fenstern ist mit Wasser gefüllt, um Reflexionen zu vermeiden. Der Druck wird mit komprimiertem Stickstoff übertragen. Zur Vermeidung des Lösens von Stickstoff in der Meßlösung kann wahlweise ein Silikonschlauch (wie bei der Temperatursprung-Apparatur) oder eine Glaskapillare auf die Küvette aufgesetzt werden; die Glaskapillare wirkt als Diffusionsstrecke.

Der Verschuß des Autoklaven besteht aus einer Überwurfmutter. Hier wird auch das Druckmedium zugeführt. Der Druck wird wiederum auf einem Heise-Manometer auf ± 3 bar genau abgelesen. Der Autoklav läßt sich reproduzierbar in ein Spektralphotometer durch Anschlagwinkel einsetzen. Zu Beginn jeder Messung wurde eine Nulllinie mit reinem Lösungsmittel aufgenommen, ein Einfluß des Druckes hierauf konnte nicht beobachtet werden.

3.3 pH-Meter für hohe Drücke

Für die Messungen wurde eine von A.Jost konzipierte Apparatur verwendet⁸⁹. Ein Querschnitt durch die verwendete Hochdruckmeßzelle ist in Abb. 4 zu sehen.

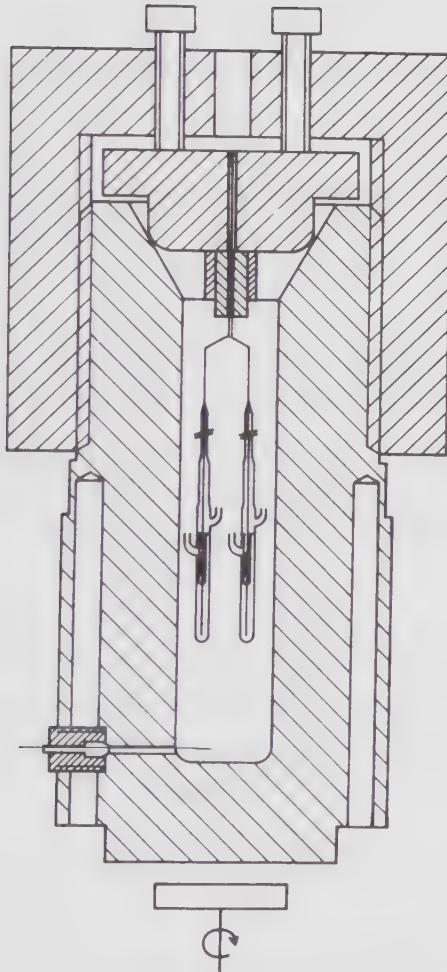


Abb. 4 Hochdruckautoklav zur Bestimmung von pH-Werten mit
eingesetzten Elektroden

Die Meßzelle besteht aus Nimonic 90 und ist für Drücke bis 2,5 kbar ausgelegt. Der Autoklav ist von einem Röhrensystem durchzogen, durch das thermostatisiertes Wasser gepumpt wird. Die Temperatur wird mit einem druckdicht eingeführten Stahlmantel-Thermoelement im Inneren des Autoklaven gemessen. In der Mitte ist eine große Innenbohrung, die die Elektroden aufnimmt. Der Deckel, der mit einer Kugeldichtung versehen ist, wird von einer Überwurfmutter gehalten. Zum gleichmäßigen Vorbelasten der Dichtung sind an der Oberseite der Überwurfmutter vier Schrauben angebracht, die mit konstantem Drehmoment angezogen werden. Der Druck wird durch komprimierten Stickstoff übertragen, die Druckzuführung ist an der Seite des Autoklaven. Der Druck wird wiederum auf einem Heise-Manometer auf ± 3 bar genau abgelesen.

Die beiden Elektroden - Ag/AgCl Glaselektrode als Meßelektrode und Ag/AgCl Referenzelektrode - werden von einem Kunststoffteil gehalten, das an den Deckel angeschraubt ist. Die zu untersuchende Lösung befindet sich in einem Glasbecher, der mit einem Draht am Kunststoffteil befestigt ist. In den Deckel ist ein Plexiglasfenster druckdicht eingeklebt, das zwei Bohrungen aufweist. Durch diese Bohrungen werden zwei abgeschirmte Kabel geführt und ebenfalls druckdicht eingeklebt. An diese Kabel werden die Elektroden angelötet. Das andere Ende dieser Kabel wird sorgfältig in Spezialstecker zum Anschluß an das pH-Meter eingelötet. Alle Löt- und Klebestellen sind zur Erreichung der Hoch-

ohmigkeit ($R > 10^{10}$ Ohm) mit Silikonfett vor Feuchtigkeit geschützt. Auf dem pH-Meter können wahlweise EMK oder direkt pH-Werte abgelesen werden.

Die Meßelektrode ist eine herkömmliche Miniatur-Glaselektrode. Sie ist anstatt mit einer Pufferlösung mit einer wässrigen Lösung von $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ HCl, 1 mol kg^{-1} KCl und etwas festem AgCl gefüllt. Da die Elektrode nicht druckfest ist, muß der Druck innerhalb der Glaselektrode und in der Innenbohrung des Autoklaven gleich groß sein. Der Druckausgleich geschieht durch zwei Oliven an der Elektrode. Durch die Oliven wird die Lösung in der Elektrode mit Silikonöl überschichtet, um das Lösen des Druckgases zu vermeiden; der Druck wird durch das Öl übertragen. Die Vergleichselektrode ist ebenfalls eine Ag/AgCl Elektrode, die mit einer wässrigen Lösung von $3,5 \text{ mol kg}^{-1}$ KCl und etwas festem AgCl gefüllt ist. Diese Lösung wird ebenfalls durch eine Olive mit Silikonöl überschichtet. Es liegt also folgende elektrochemische Kette vor



Die Lösung kann durch einen kleinen Stabmagneten gerührt werden, der von außen durch einen Magnetrührer bewegt wird. Zur besseren Wärmeleitung ist der untere Teil des Autoklaven mit Wasser gefüllt.

4. Messungen und Ergebnisse

4.1 Eichung der Temperatursprung-Meßzellen

Bei der Auswertung müssen die Temperaturen vor und nach dem Temperatursprung bekannt sein. Für die Bestimmung von kinetischen Daten sowie für die Auswertung von Relaxationsamplituden muß also die absolute Größe des Temperatursprunges in der verwendeten Lösung in Abhängigkeit von der Hochspannung beim jeweiligen Druck geeicht werden.

Für die Eichung wird zunächst die Temperaturabhängigkeit der Extinktion eines gepufferten Indikatorsystems bei verschiedenen Drücken im Spektralphotometer mit der in Kap. 3.2 beschriebenen Hochdruckmeßzelle bestimmt. Dann wird die Extinktionsänderung derselben Lösung in Abhängigkeit von der Ladespannung des Kondensators bei verschiedenen Drücken in der Temperatursprung-Apparatur (Kap. 3.1) gemessen. Eine Korrelation dieser beiden Meßreihen liefert für die verwendete Meßzelle und den jeweilig verwendeten Elektrolyten einen Zusammenhang zwischen der Größe des Temperatursprunges und der am Kondensator anliegenden Hochspannung. Hierbei muß allerdings noch berücksichtigt werden, daß konventionelle Spektralphotometer auf dekadische Logarithmen geeicht sind, während Extinktionsänderungen in der Temperatursprung-Apparatur auf natürliche Logarithmen bezogen werden. Aus diesem Grund müssen die Extinktionswerte des Spektralphoto-

mers mit $\ln 10$ multipliziert werden, um sie mit Werten aus Temperatursprung-Experimenten vergleichen zu können. Außerdem muß noch der unterschiedliche Lichtweg der verwendeten Meßzellen und der Küvetten berücksichtigt werden.

Sind die Änderungen der Dichte der verwendeten Lösung sowie das effektive Zellvolumen (s. Kap. 3.1) bekannt, so kann mit der Temperatursprung-Methode die Wärmekapazität dieser Lösung bestimmt werden (s. Kap. 6).

Die Dichte der wässrigen Lösung nimmt mit steigendem Druck zu, die Wärmekapazität nimmt dagegen ab. Bei den kinetischen Untersuchungen wurde jeweils in einer Lösung von $0,1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ KNO}_3$ in Wasser gearbeitet. Bei der verwendeten Meßzelle und einem Kondensator der Kapazität $C = 52,1 \text{ nF}$ wurde für einen Temperatursprung von 2 K bei 1 bar eine Hochspannung von $22,3 \text{ kV}$ benötigt, für denselben Temperatursprung bei 2 kbar dagegen nur $21,8 \text{ kV}$. Das bedeutet, daß die Abnahme der Wärmekapazität die Zunahme der Dichte um $4,6 \text{ Prozent}$ übertrifft.

Bei der Auswertung von Relaxationsamplituden aus Temperatursprung-Experimenten zur Bestimmung von ΔH und Wärmekapazitäten ist darauf zu achten, daß die optische Bandbreite hierbei genau so groß wie die des Spektralphotometers sein muß, um diese Werte miteinander vergleichen zu können. Da die Bandbreite des Spektralphotometers in der Regel klein

ist (≤ 1 nm), muß die Bandbreite der spektralphotometrischen Anordnung der Temperatursprung-Apparatur ebenfalls möglichst klein gehalten werden. Je größer die optische Bandbreite ist, desto kleiner wird das Signal bezogen auf das Gesamtsignal. Eine Abhängigkeit des Signals von der optischen Bandbreite ist in Abb. 5 gezeigt.

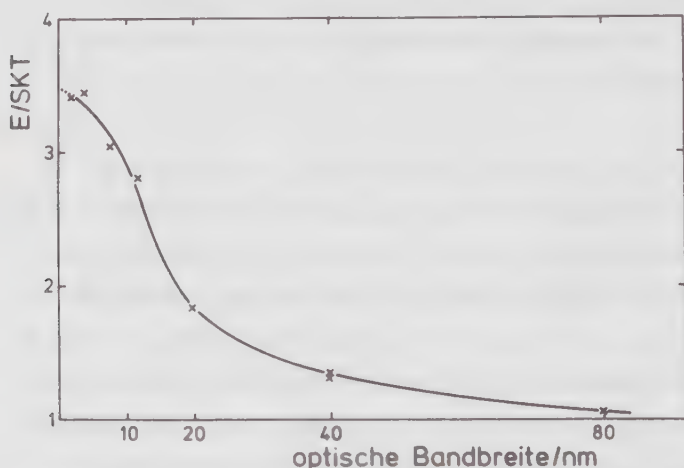


Abb. 5 Abhängigkeit des Signals von der optischen Bandbreite

Auf der Ordinate ist die relative Änderung des Signals bezogen auf das Gesamtsignal in willkürlichen Einheiten aufgetragen, auf der Abszisse die optische Bandbreite in nm. Bei großen Bandbreiten ist das Signal recht klein, mit fallender Bandbreite nimmt das Signal stark zu. Die wahre Größe des Absorptionsmaximums ergibt sich allerdings erst aus einer Extrapolation gegen Bandbreite Null. Allerdings verschlech-

tert sich bei einer Beschneidung der optischen Bandbreite auch das Signal/Rausch-Verhältnis (s. Kap. 3.1), da absolut weniger Licht auf den Photoempfänger fällt. In der Regel reicht es allerdings aus, wenn die optische Bandbreite kleiner als etwa $1/10$ der Halbwertsbreite des betreffenden Absorptionsmaximums ist. Dann liegt der Fehler durch diese Maßnahme innerhalb des Gesamtfehlers, und das Signal/Rausch-Verhältnis läßt noch eine gute Auflösung zu.

4.2 Messung von pH-Werten unter hohen Drücken

Für die kinetischen Untersuchungen der Proton-Transfer-Reaktionen war es erforderlich, die pH-Werte der betreffenden Lösungen unter Druck zu kennen. Daher wurden Messungen mit der in Kap. 3.3 beschriebenen Apparatur ausgeführt.

Die Messung von pH-Werten unter hohen Drücken ist nicht nur von großem theoretischen Interesse, sondern ist auch für die Praxis von Bedeutung. Die beste Methode, pH-Werte zu bestimmen, ist die Messung der EMK (elektromotorische Kraft) zwischen zwei elektrochemischen Halbzellen. Eine ideale Halbzelle wäre auf einer Wasserstoff-Elektrode aufgebaut, deren Normalpotential gleich Null gesetzt wird. Ihre Handhabung wirft jedoch schwerwiegende praktische⁹⁰ und theoretische⁹¹ Probleme auf, wenn sie unter Druck verwendet wird. Diese Probleme treten bei der Verwendung von Glaselektroden

nicht auf. Die Glaselektrode wurde zunächst von Distèche verwendet⁹²⁻⁹⁷, später auch von Hamann⁹⁸, Linov und Kryukov⁹⁹ sowie Whitfield¹⁰⁰. In der Regel verwendet man eine elektrochemische Kette des Typs*



Die Verwendung von Ag/AgCl Elektroden auf beiden Seiten der Zelle - sowohl als Meßelektrode als auch als Vergleichselektrode - hat den großen Vorteil, daß sich ihre Standardpotentiale aufheben¹⁰¹; berücksichtigt werden müssen nur die Asymmetriepotentiale der einzelnen verwendeten Elektroden. Die Asymmetriepotentiale sind allerdings in der Regel sehr klein und als druckunabhängig anzusehen^{92,98}. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Asymmetriepotentiale bestimmt, da das verwendete pH- bzw. mV-Meter vorher mit Standardpuffern geeicht wurde und somit die Asymmetriepotentiale nicht berücksichtigt werden müssen.

Die verwendete elektrochemische Kette (4-1) kann wie eine Konzentrationskette behandelt werden, deren EMK lautet:

$$(4-2) \quad E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2}$$

(R = Gaskonstante, T = Temperatur, z = Ladungszahl, F = Faradaykonstante, a_i = Aktivität des Stoffes i).

Im allgemeinen wird angenommen, daß die sog. Elektroden-

* Die folgende Darstellung lehnt sich an die in der Literatur üblichen Behandlungsweise an, vergl. z.B. ⁹².

steilheit unabhängig vom Druck ist^{92,98,100,102,103}.

Daher sollten die auf dem Meßgerät abgelesenen Werte den tatsächlich vorliegenden Werten entsprechen. Die Druckunabhängigkeit beruht aber wahrscheinlich auf der Kompensation mehrerer Effekte, für eine detaillierte Behandlung s.¹⁰⁴.

Zum Testen der Apparatur wurde zunächst Phosphatpuffer nach Sørensen¹⁰⁵ bei 20 °C und einer Ionenstärke von $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ (KCl) bis zu Drücken von 1730 bar untersucht. Der pH-Wert dieses Puffers (zweiter Dissoziationsschritt) kann berechnet werden nach

$$(4-3) \quad \text{pH} = \text{pK} + \log \frac{c_{\text{A}^{2-}}}{c_{\text{AH}^-}} + \log \frac{\gamma_{\text{A}^{2-}}}{\gamma_{\text{AH}^-}}$$

(pK = negativer dekadischer Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten, γ_i = Aktivitätskoeffizient der Spezies i, c_i = Konzentration der Spezies i).

In unmittelbarer Nähe des pK-Wertes können die Konzentrationen $c_{\text{A}^{2-}}$ und c_{AH^-} durch die Einwaagekonzentrationen c_{Salz} und $c_{\text{Säure}}$ ersetzt werden. Da im molalen Konzentrationsmaß gearbeitet wird, sind die Konzentrationen druckunabhängig und beeinflussen die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten nicht. Die Differenz der EMK-Werte bei hohen Drücken und bei Atmosphärendruck lautet dann

$$(4-4) \quad E_p - E_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K_1}{K_p} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{A}^{2-}}^1 \gamma_{\text{AH}^-}^p}{\gamma_{\text{A}^{2-}}^p \gamma_{\text{AH}^-}^1}.$$

Der zweite Term in Gl. (4-4) kann nach der erweiterten Debye-Hückel-Theorie⁵² abgeschätzt werden, er ist allerdings nicht stark druckabhängig. So ergibt sich bei einer Drucksteigerung auf 2 kbar eine Potentialänderung von - 2,5 mV durch die Änderung der Aktivitätskoeffizienten. Die gemessenen EMK-Werte betragen aber etwa 400 mV, daher wurde der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt^{92,98}.

Die gemessenen EMK- und pH-Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt, die Druckabhängigkeit der EMK ist in Abb. 6 zu sehen. In Abb. 6 ist die Änderung der EMK gegen den Druck aufgetragen. Die EMK-Werte nehmen mit steigendem Druck ab, der Verlauf ist allerdings nicht linear, mit steigendem Druck wird die Änderung immer kleiner. Aus der Steigung der Kurve läßt sich das Reaktionsvolumen des Phosphatpuffers berechnen nach

$$(1-36) \quad - RT \left(\frac{\partial \ln K_m}{\partial p} \right) = \Delta V \quad .$$

Die Extrapolation der Steigung gegen Atmosphärendruck ergibt ein Reaktionsvolumen bei 1 bar und $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ von $\Delta V = - (23,7 \pm 1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Dies stimmt recht gut mit dem Wert von $\Delta V^\infty = - 24,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ überein, der von Hamann mitgeteilt wird⁴⁸.

Als nächstes wurde eine Lösung untersucht, die für die kinetisch untersuchten Systeme von Bedeutung ist: $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Tabelle 1

Druckabhängigkeit der EMK und des pH-Wertes des Phosphatpuffers bis 1730 bar bei 20 °C und $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1} (\text{KCl})$.

p/bar	EMK/mV	pH	$\Delta \text{EMK/mV}$	ΔpH
1	434	7,45	0	0,00
140	429	7,37	- 5	-0,08
450	419	7,20	-15	-0,15
980	408	7,01	-26	-0,44
1380	399	6,86	-35	-0,59
1730	390	6,70	-44	-0,75

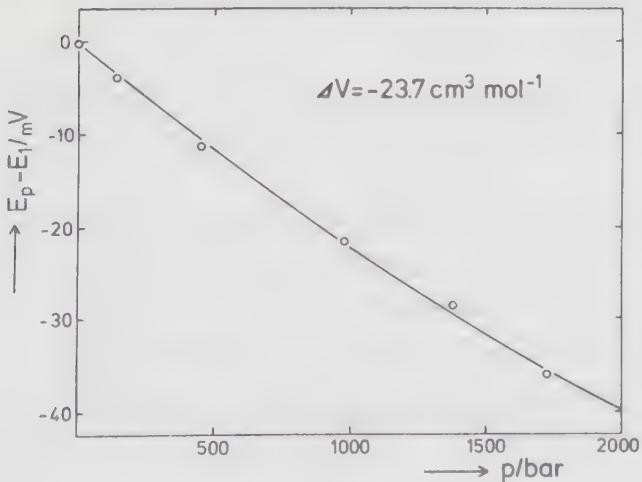


Abb. 6 Änderung der EMK des Phosphatpuffers mit dem Druck bis 1730 bar bei 20 °C und $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1} (\text{KCl})$.

kg^{-1} KOH mit $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ KNO_3 in Wasser bei 10°C bis zu Drücken von 1960 bar. Die gemessenen EMK- und pH-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt, die Druckabhängigkeit der EMK ist in Abb. 7 zu sehen. Hier ist die Änderung der EMK gegen den Druck aufgetragen. Hier nimmt die EMK wiederum mit steigendem Druck ab, die Kurve ist ebenfalls leicht nach oben gekrümmt. Die ausgezogene Linie stammt aus Messungen von Whitfield¹⁰⁰, die Kreise sind Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Innerhalb der Meßgenauigkeit sind die erhaltenen Werte identisch. Die Steigung dieser Kurve liefert das Reaktionsvolumen für die Dissoziation von Wasser ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$). Die Extrapolation der Steigung gegen Atmosphärendruck ergibt das Reaktionsvolumen bei 1 bar und der Ionenstärke $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}(\text{KNO}_3)$ zu $\Delta V = - (20,5 \pm 1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Dies entspricht dem Wert, der von Hamann⁹⁸ und Whitfield¹⁰⁰ über die Druckabhängigkeit der EMK bestimmt wurde.

Ebenfalls läßt sich dieses Ergebnis mit Werten vergleichen, die von Bodanszki und Kauzmann¹⁰⁶ aus Neutralisationsexperimenten bei Atmosphärendruck gewonnen wurden. Sie erhielten für die Volumenänderung bei der Dissoziation von Wasser in Abhängigkeit von der Ionenstärke folgende Beziehung

$$(4-5) \quad \Delta V = - 21,28 + 2,57 I^{1/2} - 0,84 I$$

(I = Ionenstärke in mol kg^{-1}).

Tabelle 2

Druckabhängigkeit der EMK und des pH-Wertes einer wässrigen KOH-Lösung bis 1960 bar bei 10 °C und $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1} (\text{KNO}_3)$.

p/bar	EMK/mV	pH	$\Delta \text{EMK/mV}$	ΔpH	$c_{\text{OH}^-}/10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$
1	655	11,65	0	0,00	1,80
140	651	11,58	- 4	-0,07	1,76
520	643	11,43	-12	-0,22	1,69
1015	636	11,31	-19	-0,34	1,86
1495	627	11,14	-28	-0,51	1,72
1960	620	11,03	-35	-0,62	1,78

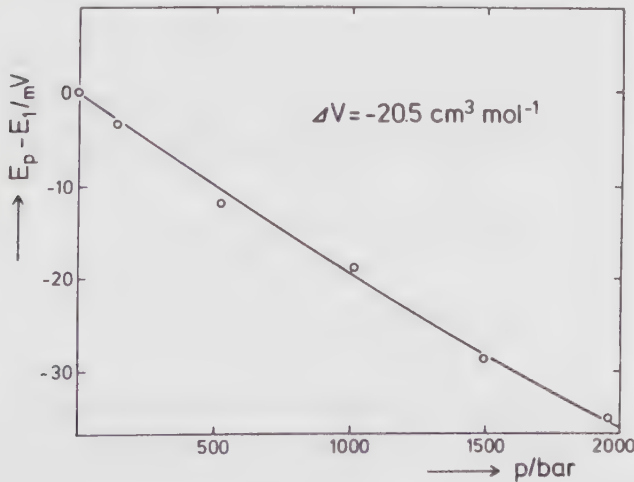


Abb. 7 Änderung der EMK einer wässrigen KOH-Lösung mit dem Druck bis 1960 bar bei 10 °C und $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1} (\text{KNO}_3)$.

Für $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ ergibt sich ein Wert von $\Delta V = -20,55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, dies ist ebenfalls nahezu identisch mit dem in dieser Arbeit gefundenen Wert.

Aus den Meßwerten läßt sich auch noch die relative Änderung des Ionenproduktes des Wassers K_w bei der Ionenstärke $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ nach Gl. (4-4) bestimmen. Die Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt, sie stammen aus geglätteten Meßwerten. Aus den relativen Änderungen wurde $K_w(p)$ aus dem Wert von K_w bei 1 bar berechnet¹⁰⁰. Das Ionenprodukt nimmt mit steigendem Druck zu, bei 2 kbar erreicht es etwa das Vierfache des Wertes bei 1 bar; die Werte stimmen gut mit denen von Whitfield überein¹⁰⁰.

Der pK_w -Wert des Wassers bei der Ionenstärke $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ kann nach folgender quadratischer Gleichung auf $\pm 0,01$ genau aus den vorliegenden Meßwerten bestimmt werden zu

$$(4-6) \quad pK_w = 14,54 - 0,3853 p + 0,0379 p^2 ,$$

wenn p in kbar eingesetzt wird.

Aus der Druckabhängigkeit des gemessenen pH-Wertes erhält man unter Verwendung des Ionenproduktes des Wassers und der Aktivitätskoeffizienten die OH^- -Konzentration für jeden gemessenen Druck. Die Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die OH^- -Konzentration nimmt mit steigendem Druck leicht ab, die

Abnahme entspricht etwa der Zunahme der Aktivitätskoeffizienten mit steigendem Druck. Dies ist für die Auswertung der im folgenden Kapitel beschriebenen Experimente von erheblicher Bedeutung.

Tabelle 3

Ionenprodukt des Wassers bei 10 °C und einer Ionenstärke von $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}(\text{KNO}_3)$.

p/bar	$K_W(p)/K_W(1)$	pK_W
1	1,00	14,54
500	1,52	14,36
1000	2,23	14,19
1500	3,11	14,05
2000	4,16	13,92

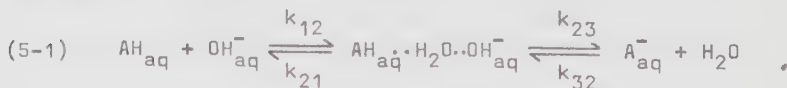
5. Druckabhängigkeit von Proton-Transfer-Reaktionen^{107,108}

5.1 Diffusionskontrollierte Reaktionen in Wasser

Die Reaktion zwischen zwei Ionen in wässriger Lösung, z.B. eine Neutralisation oder eine Proton-Transfer-Reaktion, kann in drei Schritte aufgeteilt werden^{109,110}:

1. Diffusion der beiden Teilchen zueinander unter Bildung des Begegnungskomplexes,
2. Chemische Reaktion (Bindungen werden gebrochen und/oder gebildet),
3. Zerfall des Begegnungskomplexes durch Auseinander-Diffundieren der gebildeten Spezies.

Das allgemeine Reaktionsschema für diesen Reaktionstyp lautet dann



k_{12} und k_{21} sind die Geschwindigkeitskonstanten für diffusionskontrollierte Bildung und Zerfall des Begegnungskomplexes (Schritt 1). k_{23} und k_{32} beschreiben die Umwandlung zum Produkt (Schritte 2 und 3).

Nimmt man quasistationäre Konzentrationen für den Begegnungskomplex an, ergeben sich die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten zu

$$(5-2) \quad \bar{k} = \frac{k_{12}}{(1 + k_{21}/k_{23})}$$

$$(5-3) \quad \frac{k_{-}}{k} = \frac{k_{32}}{k_{23}} \frac{k_{21}}{(1 + k_{21}/k_{23})}$$

Der Protonentransport in Wasser wird durch einen Grotthus-Mechanismus¹¹¹ erklärt, bei dem die positive Ladung über eine Kette von Wassermolekülen durch sukzessive Verschiebung von Protonen übertragen wird. Generell kann man die Übertragung eines Protons wiederum in zwei Schritte unterteilen:

- a. Bildung oder Umorientierung einer Wasserstoffbrücke, so daß ein Proton-Transfer stattfinden kann,
- b. Verschiebung der positiven Ladung über die Wasserstoffbrücke.

Nach Eigen¹¹⁰ ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Wasser die Umorientierung. In Eis ist er dagegen die Verschiebung der positiven Ladung, da durch die kristalline Struktur bereits Wasserstoffbrücken aufgebaut sind.

Die Geschwindigkeit des Proton-Transfers (Schritt 2) kann in Eis direkt gemessen werden^{112,113}. Daraus wurde für Wasser eine Geschwindigkeitskonstante von 10^{13} bis 10^{14} s^{-1} abgeleitet¹¹⁰. Die Zeit für die Auflösung der Hydratstruktur (Schritt 3) kann aus Struktur-Relaxationseffekten in reinem Wasser abgeschätzt werden, sie beträgt etwa 10^{-12} s , entsprechend einer Geschwindigkeitskonstanten für Schritt 3 von

10^{12} s^{-1} . Da die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des Begegnungskomplexes (Schritt 1) kleiner ist als die der Schritte 2 und 3 ($k_{12} \leq 10^{11} \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ($k_{23} \gg k_{21}$)¹¹⁰. Damit vereinfacht sich die Beziehung für die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten zu

$$(5-4) \quad \vec{k} = k_{12}$$

$$(5-5) \quad \overleftarrow{k} = \frac{k_{32}}{k_{23}} \cdot k_{21} \quad .$$

Die Geschwindigkeitskonstanten für Bildung und Zerfall des Begegnungskomplexes, k_{12} und k_{21} , können nach einer Theorie von Eigen¹¹⁰ berechnet werden, die auf Überlegungen von Smoluchowsky¹¹⁴ und Debye¹¹⁵ zurückgeht. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{21} stellen den Grenzwert der Geschwindigkeitskonstanten einer diffusionskontrollierten Annäherung zweier Ionen aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen dar. Sie lauten

$$(5-6) \quad k_{12} = \frac{4\pi N_L z^+ z^- e_0^2}{1000 \epsilon k_B T} \cdot \varphi \cdot \frac{\overline{D} \cdot \eta_\gamma}{\exp(z^+ z^- e_0^2 / \epsilon a k_B T) - 1}$$

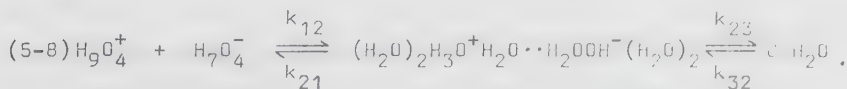
$$(5-7) \quad k_{21} = \frac{4\pi N_L z^+ z^- e_0^2}{\epsilon k_B T a^3} \cdot \frac{\overline{D}}{1 - \exp(-z^+ z^- e_0^2 / \epsilon a k_B T)}$$

(N_L = Loschmidt-Zahl, ze_0 = Ladung der Ionen, ϵ = Dielektri-

zitätskonstante des reinen Lösungsmittels, T = absolute Temperatur, a = Reaktionsabstand, $\bar{D} = D_{AH} + D_{OH^-}$, D = Diffusionskoeffizient, $\prod_{\gamma}$ = Aktivitätsprodukt, k_B = Boltzmann-Konstante, ρ = Dichte).

Der Reaktionsabstand a ist definiert als der Abstand, auf den sich die beiden als kugelförmig gedachten Reaktionspartner annähern müssen, damit ein Proton-Transfer stattfinden kann. Der Diffusionskoeffizient $\bar{D}$ ist die Summe der beiden Einzel-Diffusionskoeffizienten, da beide Teilchen der Diffusion unterliegen. Die Dielektrizitätskonstante wird als Kontinuum behandelt, es wird daher die des reinen Lösungsmittels eingesetzt (s. auch Kap. 1.5). Die Konzentration der Reaktionspartner muß außerdem noch klein sein, damit die Diffusion stationär, also zeitunabhängig behandelt werden kann.

Die 'elementarste' Proton-Transfer-Reaktion ist die Neutralisations-Reaktion des Wassers. Nimmt man zur Vereinfachung die Existenz von tetraedrischen $H_9O_4^+$ und $H_7O_4^-$ Komplexen an (anstelle von H^+ und OH^-), dann lautet das Reaktionsschema für die Neutralisations-Reaktion analog zu (5-2)



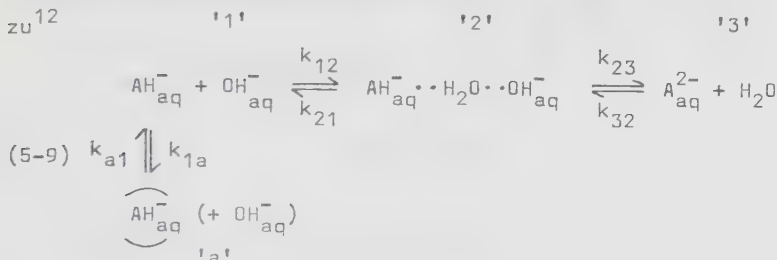
Die Neutralisations-Reaktion wurde mit verschiedenen Methoden gemessen^{10,11}, die Geschwindigkeitskonstante für die

Rekombination beträgt danach $k_R = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 25 °C und 1 bar. Setzt man in Gl. (5-6) die Werte für Wasser ein, so ergibt sich daraus im Rahmen der Gültigkeit der weitgehenden Annahmen ein Wert für den Reaktionsabstand zu $a = 8 \text{ \AA}^{109}$. Dies entspricht etwa dem Durchmesser von drei Wassermolekülen. Man kann also davon ausgehen, daß sofort ein Proton-Transfer stattfindet, wenn sich die beiden Hydrathüllen von H^+ und OH^- angenähert haben. Dies ist schematisch schon in Gl. (5-8) angedeutet.

Durch die hohe Beweglichkeit von H^+ und OH^- ist die Neutralisations-Reaktion die schnellste bekannte aller diffusionskontrollierten Reaktionen in Wasser. Andere Reaktionen dieses Typs haben etwas geringere Geschwindigkeitskonstanten aufgrund ihrer geringeren Beweglichkeit, die Geschwindigkeitskonstanten liegen etwa zwischen 10^9 bis $10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bei größeren Molekülen kommt es zusätzlich zu einer Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten durch sterische Effekte, da das Proton häufig nur an einer bestimmten Stelle des Moleküls angreifen kann. Diese Reaktionstypen können aber immer noch als diffusionskontrolliert angesehen werden²⁵.

Häufig werden aber Geschwindigkeitskonstanten beobachtet¹², die mehrere Größenordnungen unter denen diffusionskontrollierter Reaktionen liegen. Dies ist der Fall, wenn das zu Übertragende Proton in einer intramolekularen Wasserstoffbrücke ge-

bunden ist. Das Reaktionsschema (5-2) ist daher zu erweitern zu¹²



Hierbei bedeutet 'a' das Molekül mit einer inneren Wasserstoffbrücke, '1' das Molekül, nachdem die Wasserstoffbrücke aufgebrochen ist, '2' den Begegnungskomplex und '3' das Säureanion.

Das Molekül mit der inneren Wasserstoffbrücke, auch als Chelatat bezeichnet, muß sich also erst in die offene Struktur umwandeln, ehe die Reaktion stattfinden kann (die dann diffusionskontrolliert abläuft)¹². Eine direkte Reaktion von 'a' nach '2' kann im Falle von stabilen Chelaten ausgeschlossen werden. Als stabil bezeichnet man Chelate, bei denen $k_{a1} \ll k_{1a}$ ist. Da die Aufenthaltsdauer von OH^- in der Nähe des Säuremoleküls nur etwa 10^{-10} s beträgt (abgeschätzt aus k_{21} aus Gl. (5-7)), würde eine Reaktion von 'a' nach '2' nur bei labilen Chelaten ($k_{a1} > 10^{10} \text{ s}^{-1}$) von Bedeutung sein. Es ist bekannt¹², daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung einer Wasserstoffbrücke k_{1a} oft größer als 10^{10} s^{-1} sind. Im Falle einer stabilen Wasserstoffbrücke ($k_{1a} > 10^{10} \text{ s}^{-1}$, Brutto-Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion $\vec{k} \ll 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ergeben sich zwei Grenzmöglichkeiten, nämlich $k_{12} \cdot c_{\text{OH}^-} \gg k_{1a}$ und $k_{12} \cdot c_{\text{OH}^-} \ll k_{1a}$. Im ersten Fall, der

nur bei $\text{pH} > 13$ vorliegen dürfte, ist die Brutto-Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung, man misst hier direkt die Öffnung der Wasserstoffbrücke. Im zweiten Fall ergibt sich

$$(5-10) \quad \vec{k} = \frac{k_{a1}}{k_{1a}} \cdot k_{12} \quad .$$

Da sich k_{12} nach Gl. (5-6) berechnen läßt, erhält man aus Gl. (5-10) die Gleichgewichtskonstante für die Öffnung der Wasserstoffbrücke. Die Größe der Gleichgewichtskonstanten läßt dann Aussagen über die Stärke der Wasserstoffbrücke zu (s. Kap. 5.5).

5.2 Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Druckabhängigkeit von Proton-Transfer-Reaktionen von schwachen intramolekular gebundenen Säuren mit OH^- untersucht. Es wurden zwei Säuren ausgewählt, die verschiedene Typen von Wasserstoffbrücken ausbilden. Es handelt sich dabei um Alizarin Gelb GG (2-Hydroxy-5-(p-nitro-azo-Benzol-)-Benzoessäure) - im folgenden als Alizarin bezeichnet - und 4-(p-Nitrophenyl-azo-)-Resorcinol - im folgenden als Resorcinol bezeichnet. Die Strukturen dieser beiden Verbindungen sind in Abb. 8 gezeigt. Das Anion des Resorcinols bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrücke des Typs $\text{O-H} \cdots \text{N}$ aus. Das Anion des Alizarins besitzt eine Wasserstoffbrücke des Salicylattyps $\text{O-H} \cdots \text{O}$.

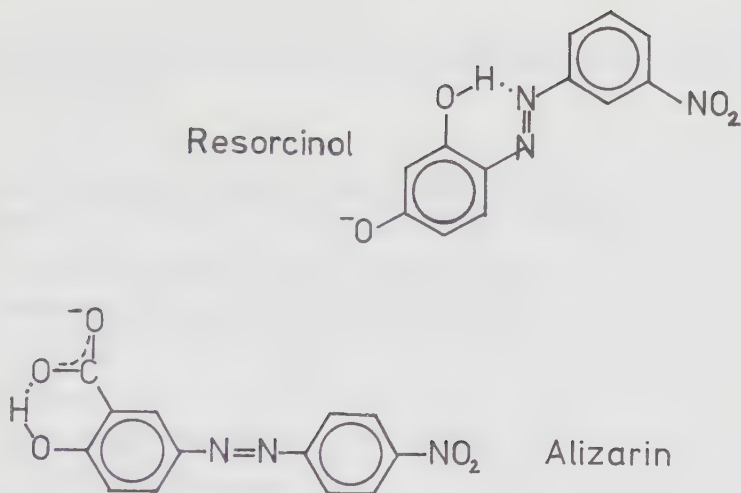


Abb. 8 Strukturformeln der Anionen von Resorcinol und Alizarin.

Messungen der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten wurden bei 10 °C und der Ionenstärke $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1} (\text{KNO}_3)$ für Alizarin bis 1500 bar und für Resorcinol bis 2000 bar ausgeführt. Die Messungen der Gleichgewichtskonstanten wurden spektralphotometrisch mit der in Kap. 3.2 beschriebenen Hochdruckmeßzelle ausgeführt, die kinetischen Messungen mit der in Kap. 3.1 beschriebenen Hochdruck-Temperatursprung-Apparatur. Der Druck wurde bei beiden Apparaturen mit komprimiertem Stickstoff übertragen. Zur Vermeidung von Meßfehlern wurde die Zelle nach jeweils 5 Experimenten neu gefüllt, da eine Zersetzung der Lösung nach etwa 10 Temperatursprüngen beobachtet wurde. Aus den Amplituden der Relaxations-

signale wurden die Reaktionsenthalpien für alle gemessenen Drücke bestimmt.

Der pH-Wert wurde bei 1 bar mit einem Beckman Digital-pH-Meter gemessen. Für die Messungen unter Druck wurde der pH-Wert mit dem in Kap. 3.3 beschriebenen Hochdruck-pH-Meter gemessen. Aus dem pH-Wert wurde die OH^- -Konzentration unter Verwendung des Ionenproduktes des Wassers (bei $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$) und der Aktivitätskoeffizienten aus der erweiterten Debye-Hückel-Theorie⁵² berechnet. Im Rahmen der Meßgenauigkeit nahm die OH^- -Konzentration mit steigendem Druck leicht ab, in demselben Maße, wie die Aktivitätskoeffizienten mit steigendem Druck leicht zunahm (vergl. Kap. 4.2).

Der Fehler des gemessenen pH-Wertes betrug etwa $\pm 0,02$ entsprechend einer Ungenauigkeit der OH^- -Aktivität von etwa ± 7 Prozent. Die Gesamtkonzentration von Alizarin und Resorcinol war auf ± 5 Prozent genau, die Relaxationszeiten konnten auf ± 10 Prozent genau gemessen werden. Der Temperatursprung betrug beim Alizarin 1 K und beim Resorcinol 2 K, er konnte innerhalb von ± 2 Prozent reproduziert werden. Der Druck konnte auf ± 3 bar genau gemessen werden.

KNO_3 und Alizarin der Fa. Merck und Resorcinol der Fa. Fluka in p.A.-Qualität wurden ohne jede weitere Reinigung verwendet. Die OH^- -Konzentrationen wurden mit $0,1 \text{ N KOH}$ (Titrisol von Merck) eingestellt, das verwendete Wasser war dreifach destilliert. Der Stickstoff hatte eine Reinheit von 99,995 Prozent.

5.3 Reaktion von Alizarin Gelb GG mit OH^- bis 1500 bar bei

$$\underline{T = 10^\circ\text{C}}$$

5.3.1 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Die Auswertung der Messungen erfolgte nach der in Kap. 2.4 beschriebenen Methode. Aus der Auftragung von

$$(5-11) \quad E = E_0 + (E_\infty - E) \cdot K \cdot c_{\text{OH}^-}$$

läßt sich bei konstantem Druck die Gleichgewichtskonstante bestimmen. Für alle gemessenen Drücke (1, 500, 1000 und 1500 bar) ergaben sich Geraden, aus deren Steigungen K für jeden Druck berechnet wurde. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 aufgeführt. Aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich das Brutto-Reaktionsvolumen zu

$$(5-12) \quad -RT \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = \Delta V$$

Die Auftragung von $\ln K$ gegen den Druck ist in Abb. 9 zu sehen. Dabei ergab sich ein linearer Zusammenhang, daraus folgt, daß im Druckbereich bis 1500 bar das Reaktionsvolumen im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant ist (s.a. Kap. 1.4). Aus der Steigung wurde das Reaktionsvolumen bei 10°C und $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1} (\text{KNO}_3)$ bestimmt zu

$$\Delta V = + (0,5 \pm 0,2) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

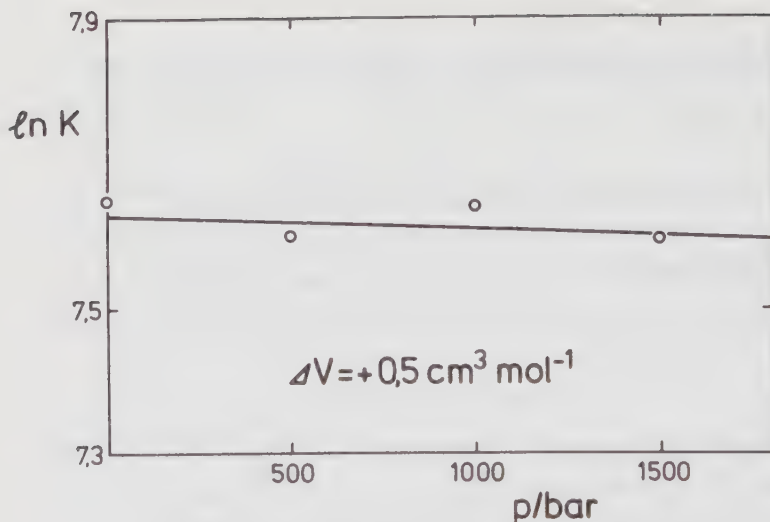


Abb. 9 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

5.3.2 Druckabhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten

Aus den gemessenen Relaxationszeiten τ können die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden nach

$$(5-13) \quad \tau^{-1} = \vec{k} + \vec{k} \cdot (\bar{c}_{\text{AH}^-} + \bar{c}_{\text{OH}^-})$$

Aus der Auftragung von τ^{-1} gegen $(\bar{c}_{\text{AH}^-} + \bar{c}_{\text{OH}^-})$ ergaben sich Geraden mit der Steigung $\vec{k}$ und dem Ordinatenabschnitt - mit geringerer Genauigkeit - $\hat{k}$. Abb. 10 zeigt diese Auftragung für alle gemessenen Drücke (1, 500, 1000 und 1500 bar) bei $T = 10^\circ\text{C}$ und $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1} (\text{KNO}_3)$. Die Geschwindigkeits-

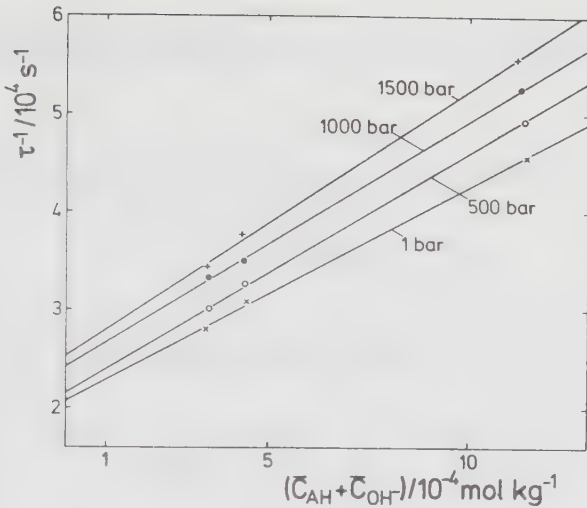


Abb. 10 Reziproke Relaxationszeit in Abhängigkeit von $(\bar{c}_{\text{AH}} + \bar{c}_{\text{OH}})$ bei verschiedenen Drücken. $\bar{c}_{\text{AH}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, $\bar{c}_{\text{OH}} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ bis $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$, $p = 1, 500, 1000$ und 1500 bar , $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1} (\text{KNO}_3)$, 10°C .

konstanten sind ebenfalls in Tabelle 4 aufgeführt. Die Aktivierungsvolumina ergeben sich nach

$$(5-14) \quad -RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = \Delta V^\ddagger$$

In Abb. 11 ist $\ln \bar{k}$ gegen p aufgetragen, in Abb. 12 $\ln \bar{k}$ gegen p . Aus den Steigungen der erhaltenen Geraden wurde das Aktivierungsvolumen für die Hin- und Rückreaktion bestimmt zu $\Delta \bar{V}^\ddagger = -(3,1 \pm 0,5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $\Delta \bar{V}^\ddagger = -(3,4 \pm 1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

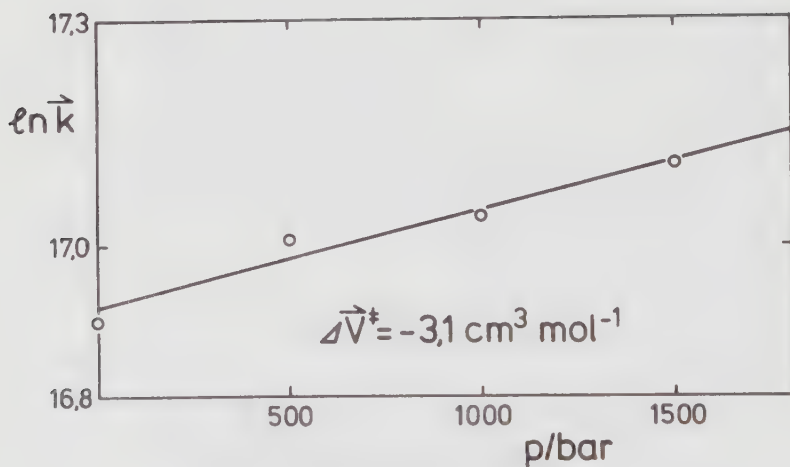


Abb. 11 Druckabhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion.

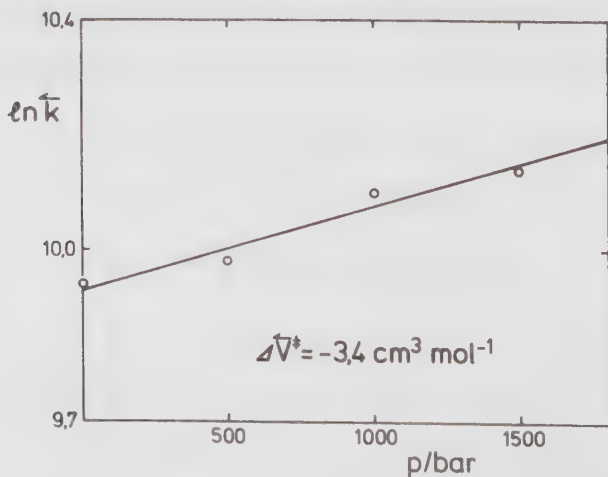


Abb. 12 Druckabhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion.

5.3.3 Druckabhängigkeit der Brutto-Reaktionsenthalpie

Die Brutto-Reaktionsenthalpie ΔH wurde aus den Relaxationsamplituden ΔE bestimmt (s. Kap. 3.2). ΔE ist gegeben durch

$$(5-15) \quad \Delta E = (E_{\infty} - E_0) \frac{\Gamma}{c_{AH}^0} \Delta \ln K$$

mit c_{AH}^0 = Einwaagekonzentration an Säure und dem Amplitudenfaktor Γ

$$(5-16) \quad \Gamma = \left(\frac{1}{c_{AH}^-} + \frac{1}{c_{OH}^-} + \frac{1}{c_{A^{2-}}} \right)^{-1},$$

Hiermit läßt sich die Brutto-Reaktionsenthalpie bestimmen nach

$$(5-17) \quad \Delta H = \frac{\Delta E}{(E_{\infty} - E)} \cdot \frac{\Gamma}{c_{AH}^0} \cdot \frac{RT^2}{\Delta T}$$

(ΔT = Temperatursprung).

Die Werte von ΔH sind ebenfalls in Tabelle 4 aufgeführt. Die Brutto-Reaktionsenthalpie nimmt mit steigendem Druck zu. Die Druckabhängigkeit von ΔH ist in Abb. 13 gezeigt, sie beträgt

$$(\partial \Delta H / \partial p)_T = 2,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}.$$

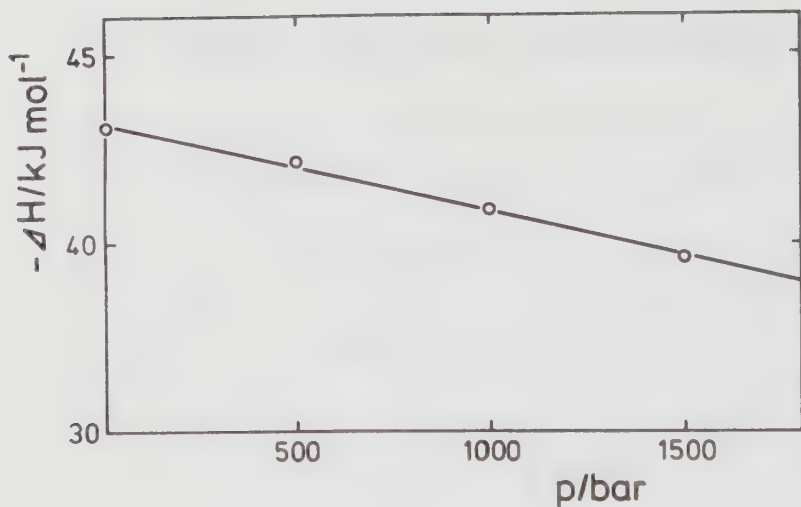


Abb. 13 Druckabhängigkeit der Brutto-Reaktionsenthalpie

Tabelle 4

Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten sowie Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Alizarin mit OH^- bei verschiedenen Drücken.

p/bar	$K/10^3$ kg mol^{-1}	$\vec{k}/10^7$ $\text{kg mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\overleftarrow{k}/10^4$ s^{-1}	$-\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
1	2,1	2,2	2,1	43,0
500	2,0	2,4	2,2	42,2
1000	2,1	2,5	2,4	40,9
1500	2,0	2,7	2,5	39,6

5.4 Reaktion von 4-(p-Nitrophenol-azo-)-Resorcinol mit OH^- bis 2000 bar bei $T = 10^\circ\text{C}$

5.4.1 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Die Messungen der Gleichgewichtskonstanten wurden analog den Messungen mit Alizarin (Kap. 5.3.1) ausgeführt. Die Ionenstärke betrug $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1} (\text{KNO}_3)$. Aus der Auftragung nach Gl. (5-11) ergaben sich Geraden für alle gemessenen Drücke (1, 500, 1000, 1500 und 2000 bar). Aus den Steigungen dieser Geraden wurde die Gleichgewichtskonstanten bestimmt, sie sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Druckabhängigkeit zeigt Abb. 14. Die Auftragung von $\ln K$ gegen den Druck ergibt eine Gerade, aus deren Steigung das Brutto-Reaktionsvolumen nach Gl. (5-12) bestimmt wurde zu $\Delta V = + (0,3 \pm 0,2) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

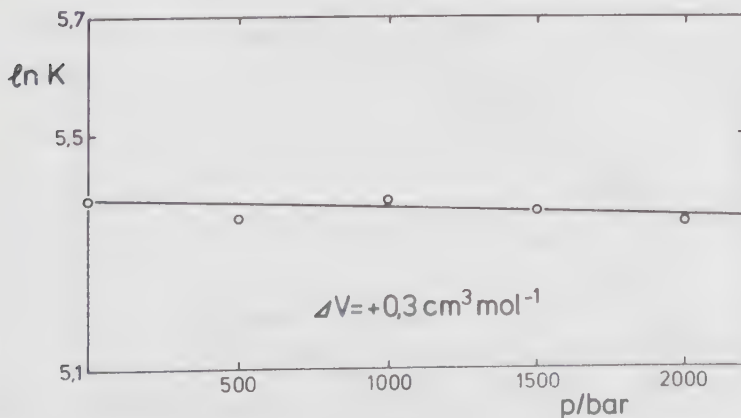


Abb. 14 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

5.4.2 Druckabhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten

Die kinetischen Messungen wurden ebenfalls bei einer Ionenstärke von $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}(\text{KNO}_3)$ durchgeführt. In Abb. 15 ist τ^{-1} gegen $(\bar{c}_{\text{AH}^-} + \bar{c}_{\text{OH}^-})$ aufgetragen, für alle gemessenen Drücke (1, 500, 1000, 1500 und 2000 bar) ergaben sich Geraden. Aus der Steigung wurde $\vec{k}$ bestimmt, aus dem Ordinatenabschnitt - mit geringerer Genauigkeit - $\vec{k}$. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 5 aufgeführt. Die Druckabhängigkeit von $\ln \vec{k}$ zeigt Abb. 16, die von $\ln \vec{k}$ Abb. 17. Aus den Steigungen der erhaltenen Geraden ergaben sich die Brutto-Aktivierungsvolumina zu

$$\Delta V^\ddagger = - (3,9 \pm 0,5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \text{und}$$

$$\Delta V^\ddagger = - (3,1 \pm 1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} .$$

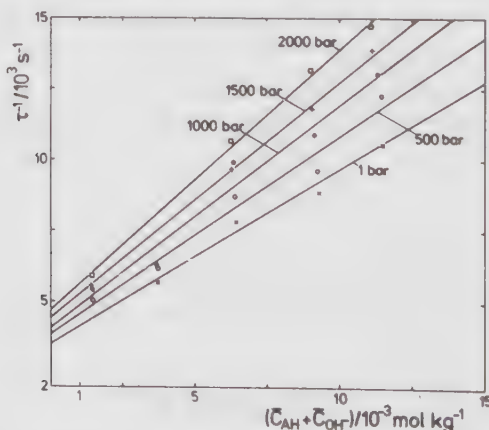


Abb. 15 Reziproke Relaxationszeit in Abhängigkeit von $(\bar{c}_{\text{AH}^-} + \bar{c}_{\text{OH}^-})$ bei verschiedenen Drücken. $c_{\text{AH}^-} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, $\bar{c}_{\text{OH}^-} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ bis $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$, $p = 1, 500, 1000, 1500$ und 2000 bar , $I = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}(\text{KNO}_3)$.

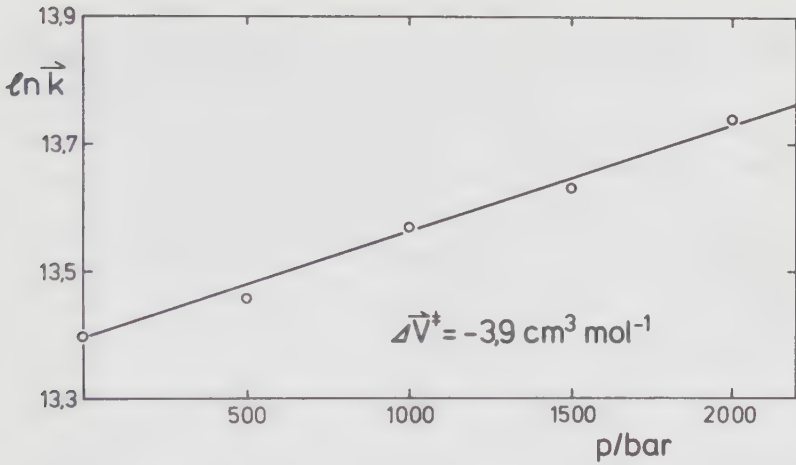


Abb. 16 Druckabhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion.

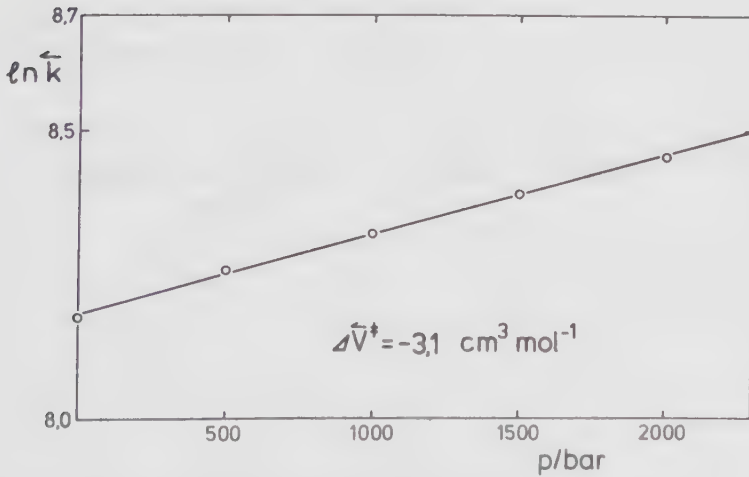


Abb. 17 Druckabhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion.

5.4.3 Druckabhängigkeit der Brutto-Reaktionsenthalpie

Aus den Relaxationsamplituden wurde die Reaktionsenthalpie bestimmt, die Werte sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Brutto-Reaktionsenthalpie nimmt mit steigendem Druck zu. Die Druckabhängigkeit von ΔH ist in Abb. 18 gezeigt, sie beträgt

$$(\partial \Delta H / \partial p)_T = 1,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1} .$$

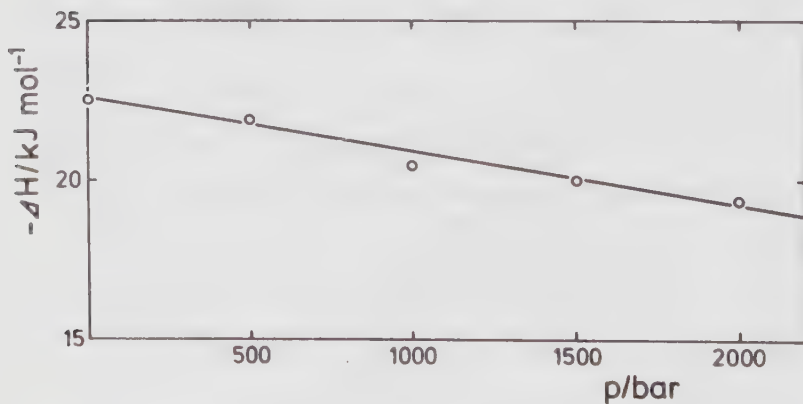


Abb. 18 Druckabhängigkeit der Brutto-Reaktionsenthalpie

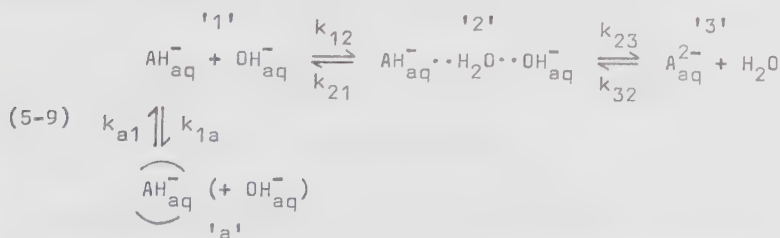
Tabelle 5

Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten sowie Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Resorcinol mit OH^- bei verschiedenen Drücken.

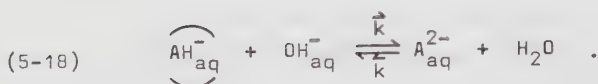
p/bar	$K/10^2$ kg mol^{-1}	$k/10^5$ $\text{kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k/10^3$ s^{-1}	$-\Delta H/\text{kJ}$ mol^{-1}
1	2,2	6,6	3,6	22,5
500	2,1	7,0	3,9	21,9
1000	2,2	7,8	4,1	20,5
1500	2,2	8,3	4,4	20,0
2000	2,1	9,3	4,7	19,4

5.5 Berechnung der Reaktionsvolumina der Einzelschritte

Das Reaktionsschema für die Reaktion von schwachen intramolekular gebundenen Säuren mit OH^- ist nach Gl. (5-9)



Aus direkten Messungen der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten erhält man aber nur Werte für die Brutto-Reaktion nach



Für das weitere Verständnis des Reaktionsmechanismus ist es von Interesse, die Volumenänderungen nicht nur für die Brutto-Reaktion, sondern auch der Einzelschritte zu kennen. Diese Werte können aus den gemessenen Brutto-Geschwindigkeitskonstanten und den berechneten Geschwindigkeitskonstanten für Bildung und Zerfall des Begegnungskomplexes erhalten werden (s. Kap. 5.1).

Die beiden Geschwindigkeitskonstanten für Bildung und Zerfall des Begegnungskomplexes, k_{12} und k_{21} , wurden nach den Gln. (5-6) und (5-7) berechnet. Die Werte von a und γ wurden abgeschätzt. Der mittlere Diffusionskoeffizient wurde aus Leitfähigkeitsmessungen¹¹⁶ zu $\bar{D} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ angenommen. Die Druckabhängigkeit von $\bar{D}$ wurde aus Viskositätsdaten bei hohen Drücken abgeleitet¹¹⁷. Der Reaktionsabstand wurde wie bei der Neutralisationsreaktion zu $a = 8 \text{ \AA}$ angenommen¹⁰⁹, da eine ähnliche Anordnung der Hydrathüllen erwartet werden konnte, dabei wurde a als druckunabhängig angesetzt. Die Aktivitätskoeffizienten wurden aus der erweiterten Debye-Hückel-Theorie⁵² abgeschätzt. Die Werte für ϵ ⁶³ und ρ ^{118,119} wurden der Literatur entnommen.

Die so berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in den

Tabellen 6 und 7 aufgeführt. Im Rahmen dieser einfachen Theorie wurden für Alizarin und Resorcinol dieselben Werte gefunden.

Die Brutto-Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion $\vec{k}$ ist gegeben durch Gl. (5-10) zu

$$(5-10) \quad \vec{k} = \frac{k_{a1}}{k_{1a}} \cdot k_{12} \quad .$$

Mit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten $\vec{k}$ und dem berechneten Wert für k_{12} kann die Gleichgewichtskonstante für das Aufbrechen der inneren Wasserstoffbrücke $K_{a1} = k_{a1}/k_{1a}$ erhalten werden. Die so berechneten Werte von K_{a1} bei allen gemessenen Drücken sind für Alizarin in Tabelle 6 und für Resorcinol in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_{a1} liefert das Reaktionsvolumen für die Öffnung der inneren Wasserstoffbrücke (Schritt a1 im Reaktionsschema (5-9)). Die Werte von beiden Reaktionen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Die Gleichgewichtskonstante $K_{12} = k_{12}/k_{21}$ kann nach den Gln. (5-6) und (5-7) berechnet werden, die Werte sind in den Tabellen 6 und 7 aufgeführt. Die Druckabhängigkeit dieser Gleichgewichtskonstanten liefert das Reaktionsvolumen für die Bildung des Begegnungskomplexes (Schritt 12 im Reaktionsschema (5-9)). Die Volumenänderungen für beide Reaktionen sind ebenfalls in Tabelle 8 enthalten.

Die Brutto-Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion ist gegeben nach Gl. (5-5) zu

$$(5-5) \quad \bar{k} = \frac{k_{32}}{k_{23}} \cdot k_{21} \quad .$$

Mit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten $\bar{k}$ und dem berechneten Wert von k_{21} kann die Gleichgewichtskonstante $K_{23} = k_{23}/k_{32}$ erhalten werden, die Werte von K_{23} sind für Alizarin in Tabelle 6 und für Resorcinol in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Druckabhängigkeit dieser Gleichgewichtskonstanten liefert das Reaktionsvolumen für den letzten Schritt im Reaktionsschema (5-9). Die Werte für Alizarin und Resorcinol sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 6

Berechnete Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten für Alizarin

p/bar	$k_{12}/10^{10}$ kg mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{21}/10^{11}$ s ⁻¹	$K_{a1}/10^{-3}$	$K_{12}/10^{-2}$ kg mol ⁻¹	$K_{23}/10^6$
1	1,29	1,48	1,69	8,72	7,15
500	1,41	1,50	1,70	9,40	6,95
1000	1,51	1,52	1,66	9,93	6,28
1500	1,63	1,54	1,68	10,58	6,06

Die zweite Dezimalstelle ist ohne Bedeutung, sie wurde zur Vermeidung von Rundungsfehlern mit angegeben.

Tabelle 7

Berechnete Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten
für Resorcinol

p/bar	$k_{12}/10^{10}$ kg mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{21}/10^{11}$ s ⁻¹	$K_{a1}/10^{-4}$	$K_{12}/10^{-2}$ kg mol ⁻¹	$K_{23}/10^7$
1	1,29	1,48	5,09	8,72	4,17
500	1,41	1,50	4,95	9,40	3,89
1000	1,51	1,52	5,19	9,93	3,72
1500	1,63	1,54	5,10	10,58	3,49
2000	1,76	1,56	5,26	11,28	3,33

Die zweite Dezimalstelle ist ohne Bedeutung, sie wurde zur Vermeidung von Rundungsfehlern mit angegeben.

Tabelle 8

Gemessene und berechnete Aktivierungs- und Reaktionsvolumina

Volumenänderung/ cm ³ mol ⁻¹	Alizarin	Resorcinol
ΔV	$+(0,5 \pm 0,2)$	$+(0,3 \pm 0,2)$
ΔV	$-(3,1 \pm 0,5)$	$-(3,9 \pm 0,5)$
ΔV	$-(3,4 \pm 1)$	$-(3,1 \pm 1)$
ΔV_{a1}	$+(0,2 \pm 0,5)$	$-(0,3 \pm 0,5)$
ΔV_{12}	$-(3,0 \pm 0,5)$	$-(2,0 \pm 0,5)$
ΔV_{23}	$+(2,6 \pm 1)$	$+(2,5 \pm 1)$

5.6 Diskussion der Volumenänderungen während der Reaktion

Die Volumenänderungen während der Reaktion sind in zwei Volumenprofilen in Abb. 19 zusammengefaßt.

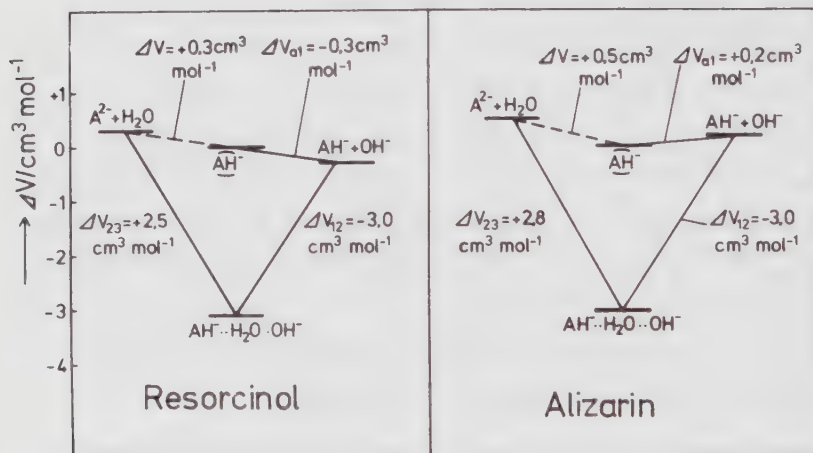


Abb. 19 Volumenprofil für die Reaktion von Resorcinol bzw. Alizarin mit OH^- .

In diesem Schema bezeichnen die gestrichelten Linien die Brutto-Volumenänderungen, die aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten erhalten wurden. Die ausgezogenen Linien bezeichnen die kinetisch bestimmten Werte. Aus spektralphotometrischen Untersuchungen erhält man nur Brutto-Reaktionsvolumina, während aus kinetischen Messungen auch Volumenänderungen für Einzelschritte abgeleitet werden können.

Innerhalb der Meßgenauigkeit liefern kinetische Messungen und Gleichgewichts-Untersuchungen dieselben Brutto-Reaktionsvolumina, das angenommene Reaktionsschema (5-9) konnte also bestätigt werden.

Der Schritt a1 (Aufbrechen der Chelatstruktur) ist nur mit einer geringen Volumenänderung verbunden, die Werte sind $\Delta V_{a1} = + 0,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Alizarin und $\Delta V_{a1} = - 0,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Resorcinol.

Hamann⁴² schätzte die Volumenkontraktion bei der Bildung einer Wasserstoffbrücke aufgrund der Bindungsverkürzung zu $\Delta V_H = - 3,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Diese Abschätzung konnte durch Messungen verschiedener Autoren in etwa bestätigt werden: Shiskin und Novak¹²⁰ untersuchten das IR-Spektrum einiger Alkohole bis 3 kbar. Aus dem Spektrum konnte ein Wert für $\Delta V_H = - 4,5$ bis $- 6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ abgeschätzt werden⁴². Fishman und Drickamer¹²¹ untersuchten das IR-Spektrum von 1-Butanol in CS_2 bis 5820 bar. Sie fanden, daß die charakteristische Absorptionsbande der Wasserstoffbrücke um den Faktor 2,4 zunahm, daraus folgt ein mittleres Reaktionsvolumen von $\Delta V_H = - 3,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Suzuki und Taniguchi¹²² geben ebenfalls einen Wert von $\Delta V_H = - 3,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ an.

Die Diskrepanz zwischen dem zu erwartenden und dem kinetisch gemessenen Wert könnte durch einen kooperativen Mechanismus erklärt werden. Gleichzeitig oder in zwei kurz aufeinander-

folgenden Schritten könnte die innere Wasserstoffbrücke aufbrechen und sich dann eine neue intermolekulare Wasserstoffbrücke zum Lösungsmittel Wasser ausbilden. Der daraus resultierende Netto-Volumeneffekt wäre nahezu Null.

Das Verhalten des Alizarin-Moleküls ist in Abb. 20 schematisch dargestellt.

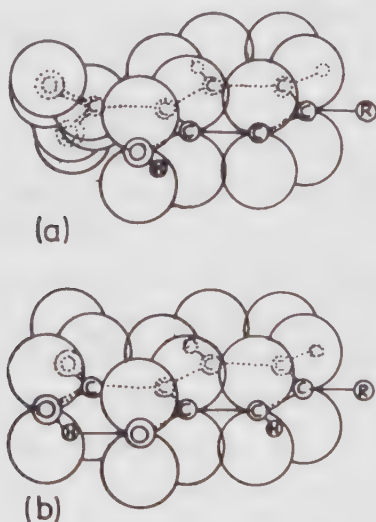


Abb. 20 Schematische Darstellung der Orbitale im Alizarin-Molekül. (a) Offene Struktur, (b) Chelatstruktur.

(a) bezeichnet das Molekül des Alizarins ohne, (b) bezeichnet das Molekül mit innerer Wasserstoffbrücke. Wenn sich die Carboxyl-Gruppe und die phenolische O-H-Gruppe in einer Ebene mit dem Benzolring befinden, kann sich eine

intramolekulare Wasserstoffbrücke bilden. Dabei entsteht ein sechsgliedriger Ring. Der Ring ist sehr stabil, da bei einer Sechsring-Anordnung die Winkelspannung sehr klein ist. Zusätzlich kommt es noch zu einer Stabilisierung durch Resonanzeffekte zwischen den p - Orbitalen der Sauerstoffatome und der π -Wolke des Benzolrings. Deshalb liegen die untersuchten Moleküle bevorzugt in der Chelatform und nicht in der offenen Struktur vor. Dies ergibt sich auch aus den Gleichgewichtskonstanten für die Öffnung der Wasserstoffbrücke, die in beiden Fällen $K_{a1} < 1$ ist. Damit liegt bei beiden Molekülen ein stabiles Chelat vor (s. Kap. 5.1). Die Chelatstruktur kann durch Rotation der Carboxylat-Gruppe und/oder der phenolischen O-H - Gruppe aufgebrochen werden. Das 'freie' Proton kann dann sofort eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zum Lösungsmittel Wasser ausbilden.

Übergänge zwischen intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken sind nach Davis und Gutfreund¹²³ auch in biochemischen Systemen verbreitet. Solche Übergänge treten z.B. bei Helix-Coil-Umwandlungen auf. So beträgt die Volumenänderung für zwei bei Davis und Gutfreund zitierte Systeme¹²³ - 1 bzw. + 1 cm³ mol⁻¹.

Es deutet vieles darauf hin, daß die Wasserstoffbrücke des Typs O-H...N stärker ist als die des Typs O-H...O¹²⁴. Dies konnte auch durch die vorliegenden Messungen bestätigt werden. Die Gleichgewichtskonstante für die Öffnung der inneren

Wasserstoffbrücke ist beim Alizarin größer als beim Resorcinol (vergl. Tabellen 6 und 7). Die Volumenänderung bei der Bildung bzw. beim Aufbrechen der intramolekularen Wasserstoffbrücken der beiden untersuchten Spezies ist aber innerhalb der Meßgenauigkeit gleich groß. Für eine genauere Untersuchung dieser Effekte sind Experimente mit Molekülen geplant, die Wasserstoffbrücken der Typen $N-H\cdots O$, $N-H\cdots N$, $S-H\cdots O$ und $S-H\cdots N$ ausbilden können.

Beim Schritt 12 (Bildung des Begegnungskomplexes) tritt ebenfalls eine Volumenkontraktion auf, sie beträgt $\Delta V_{12} = -3,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Alizarin und Resorcinol. Diese Volumenverringerung kann durch eine Verkürzung der Bindungen im Begegnungskomplex entlang der Reaktionskoordinate erklärt werden. Dieser Wert ist von derselben Größenordnung wie die Volumenänderung für die Bildung einer Wasserstoffbrücke. Daher liegt es nahe, anzunehmen, daß die Bildung des Begegnungskomplexes mit der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke verbunden ist. Die Natur dieser Wasserstoffbrücke ist allerdings noch ungeklärt. Da die beiden Reaktanden im Begegnungskomplex immer noch durch etwa zwei Wassermoleküle voneinander getrennt sind (s. Kap. 5.1), dürfte die Wasserstoffbrücke möglicherweise zwischen zwei Wassermolekülen aus den beiden Hydrathüllen gebildet werden.

Beim Schritt 23 (Bildung der Reaktionsprodukte) vergrößert sich das Volumen wieder um $\Delta V_{23} = +2,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beim

Alizarin und $\Delta V_{23} = + 2,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beim Resorcinol. Dieser Effekt beruht teilweise auf dem Aufbrechen der im Begegnerungskomplex gebildeten Wasserstoffbrücke. Zusätzlich tritt aber noch eine teilweise Kompensation zweier Effekte auf: die Volumenkontraktion durch die Bildung des Dianions A^{2-} und die Volumenzunahme durch die Bildung eines Wassermoleküls (s. Gl. (5-9)).

Das geringe Brutto-Reaktionsvolumen kann ebenfalls durch diese Kompensation erklärt werden. Zur Bestimmung der Volumenänderung für die Dissoziation ($AH^- \rightarrow A^{2-} + H^+$) muß vom gemessenen Brutto-Reaktionsvolumen noch die Volumenänderung für die Bildung von Wasser ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$) abgezogen werden. Mit dem in Kap. 4.2 mitgeteilten Wert für Wasser $\Delta V = 20,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ergibt sich als Volumenänderung bei der Dissoziation

$$\Delta V_{\text{Diss.}} = - 20,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ für Alizarin und}$$

$$\Delta V_{\text{Diss.}} = - 20,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ für Resorcinol.}$$

Beide Werte liegen in der Nähe der Volumenänderung für den zweiten Dissoziationsschritt der 3,5-Dinitro-Salicylsäure von $\Delta V_{\text{Diss.}}^\infty = - 21,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (bei der Ionenstärke Null), der von Hamann und Linton¹⁵⁹ gemessen wurde.

Die Vermutung, daß während der Reaktion zusätzlich eine Wasserstoffbrücke zwischen den Hydrathüllen der beiden Reaktionspartner gebildet wird, kann auch noch durch die Größe der Aktivierungsvolumina erhärtet werden. Die Aktivierungs-

volumina für Hin- und Rückreaktion liegen zwischen $\Delta V^\ddagger = -3,1$ bis $-3,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für Alizarin und Resorcinol. Das Volumen des Übergangszustandes ist also kleiner als das des Ausgangszustandes, und zwar etwa um den Betrag der Volumenänderung für die Bildung einer Wasserstoffbrücke.

Die Volumenänderung während dieser Proton-Transfer-Reaktionen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: zunächst erfolgt eine Volumanzunahme durch die Öffnung der intramolekularen Wasserstoffbrücke, die aber durch die Bildung einer intermolekularen Wasserstoffbrücke zum Lösungsmittel Wasser wieder kompensiert wird. Während der Reaktion kommt es dann zur Ausbildung einer intermolekularen Wasserstoffbrücke zwischen zwei Wassermolekülen aus den Hydrathüllen des Säuremoleküls und des Hydroxylions.

Es ist zu vermuten, daß die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen zwei Wassermolekülen aus den Hydrathüllen der Reaktanden für Proton-Transfer-Reaktionen in Wasser typisch ist. Die zu erwartenden Brutto-Aktivierungsvolumina dürften etwa zwischen $\Delta V^\ddagger = -3$ bis $-4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ liegen, dies entspräche einer Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Druck um etwa 10 bis 15 Prozent pro kbar.

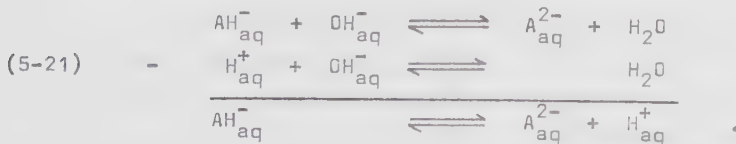
5.7 Zusammenhänge zwischen Reaktanden und Lösungsmittel

Bei der Betrachtung von Reaktions- und Aktivierungsvolumina ist es häufig von Interesse, Anteile, die zur eigentlichen Reaktion gehören, von den Anteilen zu trennen, die zum Lösungsmittel gehören (s. Kap. 1.6).

Die Reaktionsenthalpie und das Reaktionsvolumen sind durch folgende Beziehung miteinander verknüpft

$$(5-20) \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p} \right)_T = \Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p \quad .$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Druckabhängigkeit der Reaktionsenthalpie und das Reaktionsvolumen gemessen, daraus läßt sich nach Gl. (5-20) die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsvolumens berechnen. Von den gemessenen ΔH und ΔV - Werten muß aber noch der Anteil des Wassers abgezogen werden, um sie mit den Parametern anderer Reaktionen vergleichen zu können. Nach dem Schema



muß also vom gemessenen Wert von $(\partial \Delta H / \partial p)_T$ für die beiden Reaktionen noch der Wert von $(\partial \Delta H / \partial p)_T = 7,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ für Wasser⁶¹ abgezogen werden. Daraus ergibt sich

$(\partial\Delta H/\partial p)_T = - 4,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ für Alizarin und

$(\partial\Delta H/\partial p)_T = - 5,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ für Resorcinol.

In Tabelle 9 ist $(\partial\Delta H/\partial p)_T$ bei verschiedenen Temperaturen und 1 bar und $(\partial\Delta V/\partial T)_p$ bei 1 bar zusammen mit Werten anderer Autoren für verschiedene Reaktionen in Wasser zusammengestellt. Dabei wurden jeweils die Rekombinations-Reaktionen betrachtet, d.h. in Richtung einer Verkleinerung der Molzahl und der Kompensierung von elektrischen Ladungen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen heißt das $A^{2-} + H^+ \rightarrow AH^-$, die Vorzeichen von $(\partial\Delta H/\partial p)_T$ und $(\partial\Delta V/\partial T)_p$ kehren sich dabei um.

Es fällt bei den in Tabelle 9 zusammengefaßten Reaktionen auf, daß die verschiedenen Reaktionen - Metall-Komplex-Reaktionen, Enzym-Substrat-Reaktion, Ionenpaarbildung und ionische Reaktionen wie die Rekombination von Wasser oder Ammoniumhydroxid - alle eine ähnliche Druckabhängigkeit der Reaktionsenthalpie zeigen. Ebenfalls stimmen die Werte der Temperaturabhängigkeit des Reaktionsvolumens gut überein. Man kann nun annehmen, daß $(\partial\Delta V/\partial T)_p$ ein Wert ist, der nicht reaktionsspezifisch, sondern eine Eigenschaft des Lösungsmittels darstellt; man könnte daher die Temperaturabhängigkeit des Reaktionsvolumens als einen lösungsmittelabhängigen Parameter auffassen. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß auch die Rekombination des reinen Wassers einen Wert liefert, der mit den anderen in Tabelle 9

Tabelle 9

Druckabhängigkeit der Reaktionsenthalpie und Temperaturabhängigkeit des Reaktionsvolumens verschiedener Ionenreaktionen in Wasser.

Reaktion	T/°C	$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T$ J mol ⁻¹ bar ⁻¹	$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p$ cm ³ mol ⁻¹ K ⁻¹	Autoren
Ni ²⁺ + Murexid ⁻	25	7,2	-0,16	128
Fe ³⁺ + NCS ⁻	25	5,4	-0,15	65
Proflavin + Trypsin	16,5	4,5	-0,09	129
(Co(NH ₃) ₆) ³⁺ + SO ₄ ²⁻	25		-0,12	130
H ⁺ + OH ⁻	25	7,1	-0,16	61
NH ₄ ⁺ + OH ⁻	35	6,8	-0,12	131
A ²⁻ + $\rightleftharpoons$ Alizarin ⁻	10	4,7	-0,09	diese Arbeit
A ²⁻ + $\rightleftharpoons$ Resorcinol ⁻	10	5,5	-0,12	diese Arbeit

aufgeführten Werten von $(\partial\Delta V/\partial T)_p$ übereinstimmt.

Die Werte der beiden in dieser Arbeit untersuchten Proton-Transfer-Reaktionen unterscheiden sich aber von diesem zu erwartenden Wert. Die Diskrepanz zwischen diesen Werten könnte durch die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke erklärt werden. Wenn man die Reaktion formal in zwei Schritte unterteilt, ergibt sich



Im ersten Schritt kommt es also zur Rekombination des Dianions der schwachen Säure mit dem Proton, in einem zweiten Schritt bildet sich dann die intramolekulare Wasserstoffbrücke. Der erste Schritt ist allen in Tabelle 9 aufgeführten Reaktionen gemeinsam. Subtrahiert man nun den zu erwartenden Wert von $(\partial\Delta V/\partial T)_p$ für den ersten Schritt im Schema (5-22) vom Wert von $(\partial\Delta V/\partial T)_p$ für die Brutto-Reaktion, so sollte sich der Anteil für die Bildung der intramolekularen Wasserstoffbrücke erhalten lassen. Es ergibt sich $(\partial\Delta V/\partial T)_p = + 0,07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für den Typ O-H...O und $(\partial\Delta V/\partial T)_p = + 0,04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für den Typ O-H...N .

Aus diesen Werten und den gemessenen Werten für die Volumenänderung bei der Bildung einer Wasserstoffbrücke läßt sich die Druckabhängigkeit der Reaktionsenthalpie für die Bildung einer Wasserstoffbrücke nach Gl. (5-20) abschätzen zu

$(\partial\Delta H/\partial p)_T = - 2,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ für den Typ O-H...O und

$(\partial\Delta H/\partial p)_T = - 1,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ für den Typ O-H...N .

Der Absolutwert von $(\partial\Delta H/\partial p)_T$ für die Wasserstoffbrücke des Typs O-H...N ist geringer als für den Typ O-H...O, dies könnte mit der größeren Stärke des Typs O-H...N erklärt werden; der Druck hat hier einen geringeren Einfluß. Die Reaktionsenthalpie für die Bildung einer Wasserstoffbrücke¹²⁶ beträgt durchschnittlich etwa $- 14 \text{ kJ mol}^{-1}$. Da der hier berechnete Wert von $(\partial\Delta H/\partial p)_T < 0$ ist, wird die Bildung einer Wasserstoffbrücke mit steigendem Druck immer exothermer verlaufen. Das bedeutet, daß die Bildung der intramolekularen Wasserstoffbrücke unter Druck begünstigt wird. Ein solches Verhalten wird durch das Le Chatelier'sche Prinzip erklärt, das eine Begünstigung unter Druck desjenigen Zustandes fordert, der das kleinere Volumen einnimmt, im vorliegenden Fall ist dies die Chelatstruktur.

Eine ähnliche Beziehung, die den Zusammenhang zwischen der Druckabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie und der Temperaturabhängigkeit des Aktivierungsvolumens beschreibt, wurde bereits 1956 von Laidler¹²⁷ vorgeschlagen, dieses Thema wurde aber in der Literatur bis heute nicht wieder aufgegriffen.

Zur weiteren Untersuchung dieser Zusammenhänge sind daher Messungen von Reaktionsparametern nicht nur in Wasser, sondern auch in anderen Lösungsmitteln geplant.

6. Bestimmung der Wärmekapazität wässriger Salzlösungen¹³²⁻¹³⁴

Unter den thermodynamischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen ist die Wärmekapazität eine der wichtigsten Größen. Daten der Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur sind vielfach gemessen worden, Messungen der Druckabhängigkeit sind aber unseres Wissens nicht mitgeteilt worden. Werte der Wärmekapazitäten unter hohen Drücken sind nicht nur von theoretischem Interesse, so z.B. als Konsistenzkriterium thermodynamischer Beziehungen oder zur Untersuchung von Strukturänderungen des Wassers, sondern finden auch praktische Anwendung, z.B. in der Ozeanographie bei der Untersuchung der Wärmespeicherung in den Weltmeeren oder in der Mineralogie bei der Hydrothermalsynthese.

6.1 Meßmethoden

Wärmekapazitäten werden in der Regel kalorimetrisch gemessen, diese Methode zeigt jedoch bei hohen Drücken einige Nachteile. Die Masse des Autoklaven ist in der Regel etwa 10 bis 100 mal so groß wie die der zu untersuchenden Substanz, daher sind genaue Messungen sehr schwierig. Zu dem treten Temperaturgradienten in der zu untersuchenden Substanz und starke Wärmeverluste durch den Kontakt mit dem Drucküberträger und der Umgebung hinzu.

Daher beruhen kalorimetrische Meßverfahren unter hohen

Drücken in der Regel auf Temperatur- oder Wärmeleitfähigkeit¹³⁵⁻¹³⁸, beschränken sich aber in der Regel auf die Untersuchung von Festkörpern. Häufig werden sog. 'transient techniques' angewandt, in denen ein Energiepuls von etwa 10 bis zu einigen 100 μ s Dauer durch die Entladung eines Kondensators auf die Probe einwirkt. (Eine Übersicht geben Cezairliyan und Beckett¹³⁹.) Diese Methode ist für Flüssigkeiten nur bei hohen Temperaturen angewandt worden. So beschreiben Henry et al.¹⁴⁰ eine Apparatur, mit der die Wärmekapazität flüssiger Metalle bis 2 kbar und 5000 K bestimmt werden kann. Bei dieser Apparatur wird eine sehr hohe Energie (17 kJ, Ströme bis 2000 A) in sehr kurzen Zeiten (15-40 μ s) auf die als Draht ausgelegte Probe übertragen, die natürlich nach kurzer Zeit schmilzt. Da nur während der Aufheizzeit gemessen wird, können Wärmeverluste vernachlässigt werden, das Abreißen des Drahtes liegt außerhalb der Meßzeit. Verfolgt wird während der Meßzeit der Verlauf von Strom und Spannung.

Ebenfalls durch eine Kondensatorentladung wird eine Apparatur betrieben, die von Kroeplin und Neumann¹⁴¹ beschrieben wird. Durch die Entladung wird ein Draht zur Explosion gebracht, der sich in der zu untersuchenden Flüssigkeit befindet. Die Explosion löst eine Stoßwelle aus, hinter der sich für kurze Zeit hohe Drücke aufbauen. Mit dieser Apparatur sind aber wohl noch keine zuverlässigen Werte erhalten worden¹³⁹.

Eine andere Methode zur Messung von Wärmekapazitäten ist die 'differential scanning calorimetry' (DSC), für eine Übersicht s.¹⁴². Diese Methode ist allerdings bis jetzt noch nicht für Messungen von Wärmekapazitäten unter hohen Drücken angewandt worden; eine solche Apparatur wird zur Zeit von H.Arntz an unserem Institut entwickelt.

Die Nachteile der zuvor beschriebenen Methoden (Temperaturgradienten, Wärmeverluste, Messung nur bei sehr hohen Temperaturen usw.) entfallen, wenn Wärmekapazitäten unter hohen Drücken mit der Temperatursprung-Methode gemessen werden. Sie ist anwendbar auf alle Lösungen, die keinen zu hohen elektrischen Widerstand haben. Bei dieser Methode wird die elektrische Energie, die in einem Hochspannungs-Kondensator gespeichert ist, in der Meßlösung homogen dissipiert; dadurch erhöht sich die Temperatur der Meßlösung:

$$(6-1) \quad W_{el} = c \cdot m \cdot \Delta T$$

(W_{el} = Elektrische Energie, c = Wärmekapazität pro g, ΔT = Temperatursprung)
bzw.

$$(6-2) \quad \frac{1}{2} CU^2 = c \cdot \varrho \cdot V \cdot \Delta T$$

(C = Kapazität des Kondensators, U = Ladespannung des Kondensators, ϱ = Dichte der Lösung, V = effektives Volumen).

Die Messungen verlaufen analog zu denen bei der Zelleneichung (Kap. 4.1): Die Lösung enthält $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ Phenolrot in einer $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ Tris-Puffer-Lösung bei $\text{pH} = 7,4$. Die Konzentration dieser Stoffe ist so klein, daß Einflüsse auf die Wärmekapazität der zu untersuchenden Substanz als vernachlässigbar anzusehen sind. Die Temperaturerhöhung wird ebenfalls indirekt über die Absorptionsänderung des Indikators Phenolrot gemessen (Kap. 4.1).

Diese Methode bietet außerdem noch einen entscheidenden Vorteil: mit ihr können wahlweise Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen, c_V , oder bei konstantem Druck, c_p , bestimmt werden. Findet die Aufheizung in wenigen Mikrosekunden (etwa $\leq 5 \text{ } \mu\text{s}$) statt, so verläuft sie unter isochoren Bedingungen, d.h. $dV = 0$ (s. Kap. 2.2). In diesem Fall kann also nur c_V gemessen werden. Die Aufheizung erfolgt unter isochoren Bedingungen, nach Erreichen der Endtemperatur wird sich die Lösung ausdehnen. Die dabei zu leistende Volumenarbeit bewirkt einen Temperaturabfall in der Lösung, daher darf zur Bestimmung der Temperaturerhöhung aus der Extinktionsänderung nur der Wert vor Einsetzen des Ausdehnungsvorgangs verwendet werden.

Verläuft die Erwärmung dagegen langsamer ($> 20 - 30 \text{ } \mu\text{s}$, diese Zeiten hängen mit der Geometrie der verwendeten Meßzellen zusammen⁷⁵), so ist die thermische Ausdehnung der Lösung, die durch die Erwärmung ausgelöst worden ist und

sich etwa mit Schallgeschwindigkeit ($1,5 \text{ mm}/\mu\text{s}$) ausbreitet, zu jedem Zeitpunkt der Erwärmung gewährleistet; in diesem Fall wird c_p bestimmt. Die Aufheizzeit kann durch die geeignete Wahl des Kondensators oder der Meßzelle gewählt werden. Sie kann bei der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur zur Zeit zwischen ca. $0,8 \mu\text{s}$ (kleiner Kondensator, große Meßzelle, hohe Elektrolytkonzentration) und ca. $250 \mu\text{s}$ (großer Kondensator, kleine Meßzelle, kleine Elektrolytkonzentration) variiert werden.

6.2 Wärmekapazität wässriger NaCl-Lösungen unter hohen Drücken

Für die Untersuchung der Wärmekapazität in dieser Arbeit wurde ein Elektrolyt ausgewählt, der wohl die weiteste Verbreitung hat, nämlich NaCl. Die Wärmekapazität wässriger NaCl-Lösungen wurden über weite Bereiche von Konzentration und Temperatur in den letzten Jahren gemessen¹⁴³⁻¹⁴⁷, Messungen der Druckabhängigkeit wurden unseres Wissens in der Literatur bisher noch nicht mitgeteilt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wärmekapazität wässriger NaCl-Lösungen im Konzentrationsbereich von $0,1$ bis $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$ bei Drücken von 1 und 2 kbar bei $T = 20^\circ\text{C}$ gemessen.

Die Temperaturerhöhung wurde anhand der Absorptionsänderung des pH-Indikators Phenolrot verfolgt. Der Indikator befand

sich in einer gepufferten Lösung, deren pH sich in unmittelbarer Nähe des pK-Wertes des Indikators befand. Farbstoffe wie Phenolrot zeigen häufig ein sich schnell einstellendes protolytisches Gleichgewicht, das von einer Farbänderung begleitet ist. Dieses Gleichgewicht ist oft stark temperaturabhängig, auch zeigt der verwendete Tris-Puffer eine starke Verschiebung seines pH-Wertes durch Temperaturerhöhung, die ihrerseits das Indikatorgleichgewicht zusätzlich beeinflusst. So sieht man die Temperaturabhängigkeit der optischen Absorption des verwendeten Indikator-Puffer-Systems bei verschiedenen Drücken mit der in Kap. 3.2 beschriebenen Hochdruck-Meßzelle. Eine solche Meßreihe ist in Abb. 21 zu sehen.

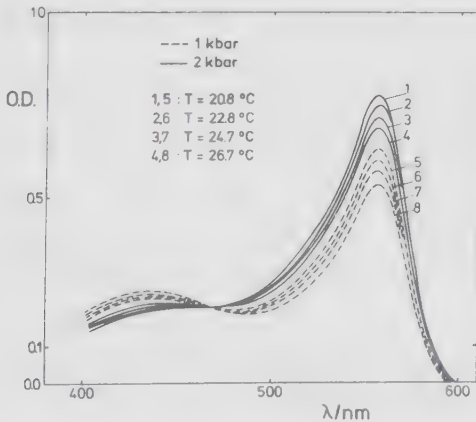


Abb. 21 Absorptionsspektrum des Phenolrots bei verschiedenen Drücken und Temperaturen bei einer NaCl-Konzentration von $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ Phenolrot, $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ Tris-Puffer, $p = 1$ und 2 kbar , $T = 20,8$ bis $26,6^\circ\text{C}$.

Bei dieser Meßreihe war die Salzkonzentration $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ NaCl, die Drücke 1 und 2 kbar, die Temperaturen variierten zwischen $20,8$ und $26,7^\circ\text{C}$. Das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 557 \text{ nm}$ gehört zur deprotonierten, das bei $\lambda = 432 \text{ nm}$ zur protonierten Form des Indikators. Wie man Abb. 21 entnehmen kann, wird das Gleichgewicht mit steigender Temperatur auf die Seite der protonierten Form des Indikators verschoben. Aus diesen Spektren wurde die Temperaturabhängigkeit der optischen Absorption bei konstanter Wellenlänge für den jeweiligen Druck und die jeweilige Salzkonzentration bestimmt.

Zur Bestimmung der Wärmekapazität wurden verschiedene Temperatursprünge zwischen $0,5$ und 5 K von der Ausgangstemperatur $T = 20,0^\circ\text{C}$ ausgeführt. Die Temperatursprünge, deren Größe aus den eingeeichten Absorptionsänderungen bekannt war, wurden gegen U^2 aufgetragen. Innerhalb der Meßgenauigkeit von ± 1 Prozent ergaben sich Geraden. Die Wärmekapazität bei der Ausgangstemperatur ergab sich aus der Extrapolation der Kurve gegen Temperatursprung Null. Da die Extrapolation linear war, ergaben sich daraus nur geringe Fehler.

Die Wärmekapazität wurde nach Gl. (6-2) berechnet. Die Dichtedaten wurden der Literatur entnommen^{118,119}. Da das effektive Zellvolumen geometrisch nur mit geringer Genauigkeit bestimmt werden kann, wurde es durch Messungen mit Salzlösungen bekannter Wärmekapazität bei 1 bar eingeeicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Erprobung dieses Verfahrens nur c_V -Werte gemessen, sie sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Wurzel aus der Salzkonzentration bei 1 bar, 1 und 2 kbar ist in Abb. 22 dargestellt.

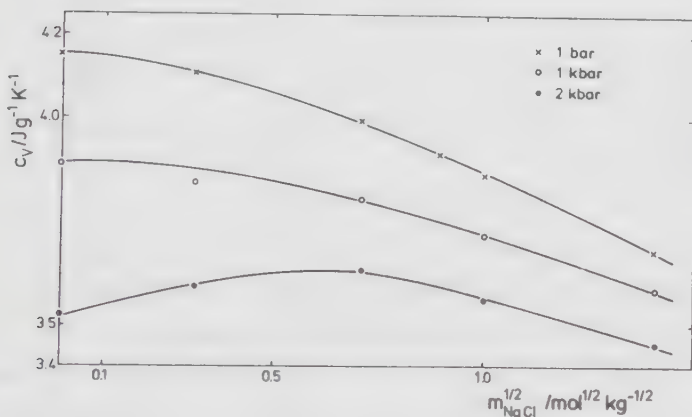


Abb. 22 Wärmekapazität bei konstantem Volumen wässriger NaCl-Lösungen in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Salzkonzentration bei verschiedenen Drücken. $p = 1 \text{ bar}, 1 \text{ und } 2 \text{ kbar}, T = 20,0^\circ \text{C}$.

Die Wärmekapazitäten bei 1 bar wurden der Literatur entnommen¹⁴⁴, die c_V -Werte für reines Wasser wurden aus c_p -Werten¹⁴⁸ unter Verwendung von Daten für Kompressibilitäts- und kubische Ausdehnungskoeffizienten¹⁴⁹ nach Gl. (6-3)

berechnet. Aus Tabelle 10 und Abb. 22 kann man entnehmen, daß c_V mit steigendem Druck abnimmt. Bei 1 bar und 1 kbar nimmt c_V mit steigender Salzkonzentration monoton ab, während sich bei 2 kbar ein Maximum ausbildet. Die Abhängigkeit von der Wurzel aus der Salzkonzentration ist nahezu linear für Konzentrationen größer als $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ bei allen gemessenen Drücken.

Aus den gemessenen c_V -Werten können c_p -Werte errechnet werden nach

$$(6-3) \quad c_p - c_V = \frac{\alpha_p^2 T V}{\chi_T}$$

(α_p = kubischer Ausdehnungskoeffizient, T = Temperatur, V = Volumen, χ_T = isotherme Kompressibilität).

Die Werte für α_p , χ_T und V wurden der Literatur¹⁴⁹ entnommen. Die so gewonnenen c_p -Werte sind ebenfalls in Tabelle 10 aufgeführt. Eine Auftragung von c_p gegen die Wurzel aus der Salzkonzentration zeigt Abb. 23, die Drücke sind 1 bar, 1 und 2 kbar. Die Werte bei 1 bar sind der Literatur entnommen¹⁴³⁻¹⁴⁷, die für reines Wasser stammen von Sirota¹⁴⁸. Ähnlich wie c_V nimmt c_p mit steigendem Druck ab. Bei 1 bar und 1 kbar nimmt c_p mit steigender Salzkonzentration monoton ab, bei 2 kbar bildet sich ebenfalls ein Maximum aus. Die Kurven bei 1 bar, 1 und 2 kbar liegen enger zusammen, der Einfluß des Druckes ist also nicht so groß wie bei c_V .

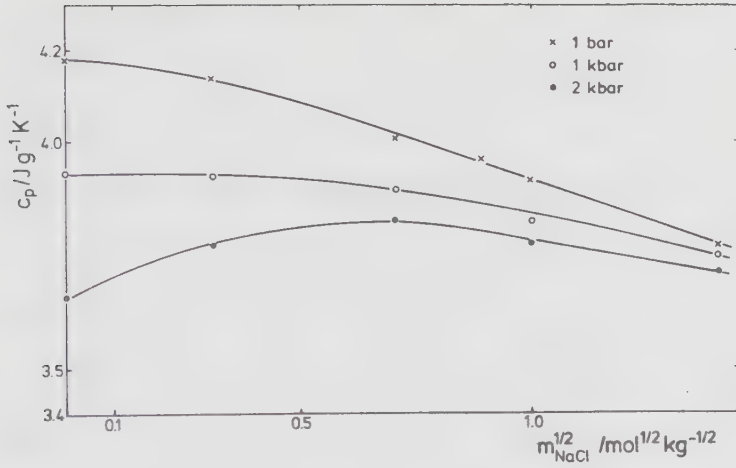


Abb. 23 Wärmekapazität bei konstantem Druck wässriger NaCl-Lösungen in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Salzkonzentration bei verschiedenen Drücken. $p = 1 \text{ bar}, 1 \text{ und } 2 \text{ kbar}, T = 20,0^\circ \text{C}$.

Tabelle 10

Wärmekapazitäten wässriger NaCl-Lösungen bei verschiedenen Drücken und Molalitäten.

$m_{\text{NaCl}} / \text{mol kg}^{-1}$	$c_p / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$		$c_p / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	
	1 kbar	2 kbar	1 kbar	2 kbar
0,1	3,84	3,59	3,92	3,78
0,5	3,80	3,63	3,89	3,83
1,0	3,72	3,56	3,82	3,77
2,0	3,59	3,46	3,74	3,71

6.3 Diskussion

Für eine Diskussion der Einflüsse von starken Elektrolyten auf die Struktur des Wassers ist es oft nützlich, von strukturbrechenden und strukturbildenden Eigenschaften zu sprechen. Folgt man einem Modell von Frank und Wen¹⁵⁰, so lagern sich in reinem Wasser Moleküle zu Clustern zusammen, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Da die Struktur dieser Cluster der des Eis I sehr ähnlich ist, spricht man hier auch von 'Eisbergen'. Befinden sich Elektrolytmoleküle in Wasser, so sind sie von einer ersten Hydrathülle umgeben. Ist nun die dann folgende zweite Hydratschicht stärker als in Wasser geordnet, so spricht man von einem strukturbildenden Ion, im umgekehrten Fall von einem strukturbrechenden Ion. Die Struktureigenschaften hängen weitgehend von den Ionenradien ab^{151,152}. So werden z.B. Li^+ und Na^+ als Strukturbildner, größere Kationen wie z.B. K^+ , Rb^+ oder Cs^+ sowie die Halogenionen werden als Strukturbrecher angesehen.

Nach den Abb. 22 und 23 nimmt die Wärmekapazität mit steigender Salzkonzentration bei 1 bar und 1 kbar monoton ab, der Einfluß des Salzes NaCl auf das Wasser ist also strukturbrechend. Bei 2 kbar dagegen steigen c_v und c_p zunächst an, durchlaufen ein Maximum, um dann bei noch höheren Salzkonzentrationen wieder abzufallen. Bei hohen Drücken scheint der Einfluß von NaCl im Rahmen der in diesem Kapitel ge-

machten Betrachtungen bei kleinen Konzentrationen strukturbildend, bei höheren Konzentrationen wieder strukturbrechend zu sein.

Dieses Phänomen könnte folgendermaßen gedeutet werden:

Wie bereits erwähnt, sind Ionen in Wasser von einigen Hydrathüllen umgeben, dies ist schematisch in Abb. 24 zu sehen (entnommen aus¹⁵³). In der Nähe des Na^+ -Ions befinden sich vier primär hydratisierte Wassermoleküle¹⁵³ (Punkt A), umgeben von einem Frank-Wen-Cluster (Punkt B). Um den Cluster herum liegt eine gebrochene Wasserstruktur vor (Punkt C), ein benachbartes Ion bildet erneut einen strukturierten Bezirk aus (Punkt D). Bei 20 °C sind etwa 40 oder mehr Wassermoleküle in den Hydrathüllen des Na^+ gebunden¹⁵³. Wie man

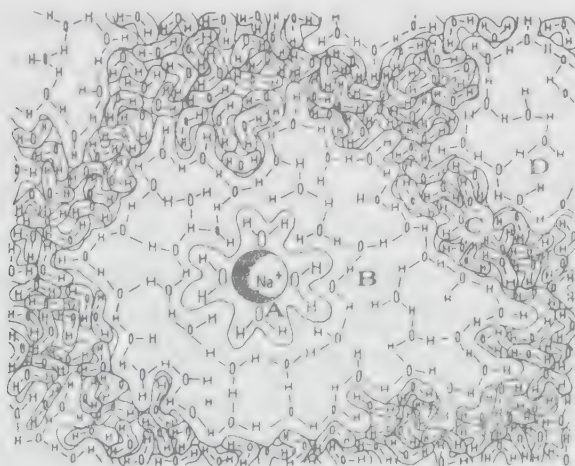


Abb. 24 Schematische Darstellung der Hydrathüllen.

Na^+ -Ions in Wasser. (entnommen aus¹⁵³).

leicht abschätzen kann, sind bei Konzentrationen über etwa $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ nahezu alle Wassermoleküle (55 mol kg^{-1}) in den Hydrathüllen von Na^+ und Cl^- gebunden, 'freies' Wasser existiert also praktisch nicht mehr. Bei noch höheren Konzentrationen muß sich also die Zahl der Wassermoleküle pro Hydrathülle zwangsläufig verringern.

Häufig wird angenommen, daß die Kationen stärker als die Anionen hydratisiert sind, dies liegt an der höheren Polarisationswirkung kleinerer Ionen bei gleicher Ladung. Daher wird ein 'Mangel' an Wassermolekülen für die Hydrathüllen erst bei höheren Konzentrationen auftreten.

Kavanau² nimmt an, daß bei Temperaturerhöhung die Wasserstruktur gebrochen wird, weil durch die thermische Bewegung die Zahl der Wasserstoffbrücken abnimmt. Daher nimmt auch der strukturbrechende Einfluß der großen Ionen ab¹⁵⁴.

Andererseits ist es aber möglich, daß strukturbildende kleine Ionen bei höheren Temperaturen die Struktur des Wassers wieder stärker aufbauen können, weil die Zahl der durch Wasserstoffbrücken gebundenen Wassermoleküle abgenommen hat. Diese 'freien' Moleküle können nun in die Hydrathülle des Ions eingebaut werden^{154,155}. Dieser Effekt wird aber durch Übergang zu noch höheren Temperaturen durch verstärkte thermische Bewegung der Wassermoleküle wieder rückgängig gemacht¹⁵⁴.

Einen ähnlichen Effekt kann man auch für den Einfluß des Druckes erwarten², da Druck und Temperaturerhöhung beide die Wasserstruktur abbauen. Bei hohen Drücken wird also vermutlich der Einfluß strukturbrechender Ionen abnehmen, während der Einfluß strukturbildender Ionen zunehmen dürfte. Der Einfluß des Druckes auf die Zahl der Wasserstoffbrücken in reinem Wasser ist recht groß: bei 1 bar und 25 °C ist der Molenbruch etwa $x = 0,519$. Bei 1 kbar wurde aus Raman-Spektroskopischen Messungen eine Abnahme der Zahl der Wasserstoffbrücken um 10 Prozent beobachtet¹⁵⁶.

Der Druck setzt also Wassermoleküle 'frei', die dann in die Hydrathüllen eingebaut werden könnten, und zwar wahrscheinlich bevorzugt in die der kleinen Kationen. Daraus resultiert aber eine stärkere Strukturierung, was sich in einer Erhöhung der Wärmekapazität ausdrückt. Es ist nun einzusehen, daß dieser Effekt mit steigender Salzkonzentration zunehmen sollte, aber nur bis zu dem Punkt, an dem noch Moleküle aus dem strukturierten Wasser freigesetzt werden können. Von hier ab kann eine weitere Zugabe von Elektrolyt keine weitere Strukturierung mehr bewirken, im Gegenteil wird sich wohl wieder stärker der strukturbrechende Einfluß der Anionen bemerkbar machen.

Nimmt man an, daß Wärmekapazität und Strukturbildung direkt zusammenhängen, bedeutet das für die Wärmekapazität bei hohen Drücken also zunächst eine Zunahme. Danach kommt es zur Ausbildung eines Maximums in der Wärmekapazität, und bei

weiterer Erhöhung der Salzkonzentration kommt es schließlich aber wieder zu einer Abnahme ab einer Konzentration von ca. $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$. Dieser Effekt trat nur bei dem höchsten gemessenen Druck, 2 kbar, auf, er machte sich aber im Ansatz bereits bei 1 kbar bemerkbar, der monotone Abfall der Wärmekapazität bei steigender Salzkonzentration war weniger ausgeprägt als bei 1 bar. Wahrscheinlich muß erst ein gewisser Grad des Abbaus der Wasserstruktur erreicht sein, bevor sich der strukturbildende Einfluß des Na^+ bemerkbar macht. Nun ist aber bekannt, daß die Hydrathüllen mit steigendem Druck wieder abgebaut werden^{151-153,157}. Es ist also als wahrscheinlich anzunehmen, daß beim Übergang zu noch höheren Drücken der strukturbildende Einfluß des Na^+ wieder verschwindet, so daß bei der Konzentrations-Abhängigkeit kein Maximum mehr auftritt. Dies kann allerdings nur eine qualitative Darstellung sein, die tatsächlich ablaufenden Vorgänge dürften weitaus komplizierter sein.

Eine andere Darstellung des Einflusses von Druck und Elektrolyt auf die Struktur des Wassers gibt Abb. 25. Aufgetragen ist hier die Wärmekapazität c_p in Abhängigkeit vom Druck für reines Wasser und verschiedene Salzkonzentrationen, in erster Näherung wurden die Abhängigkeiten als linear angesehen. Der Einfluß des Druckes auf die Wärmekapazität des reinen Wassers ist am größten, mit steigender Salzkonzentration nimmt dieser Einfluß jedoch ab. Dies liegt wohl daran, daß durch Zusatz von Elektrolyt die Wasserstruktur schon

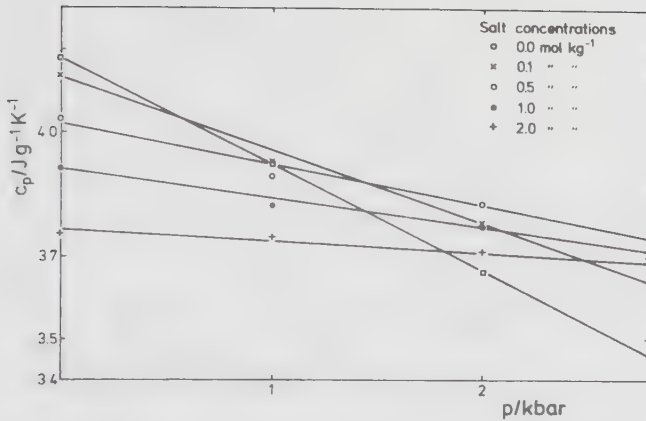


Abb. 25 Druckabhängigkeit von c_p wässriger NaCl-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen. $c_{\text{NaCl}} = 0,0$ bis $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$, $T = 20,0^\circ \text{C}$.

etwas abgebaut wird, so daß der Druck keinen so großen Einfluß mehr nehmen kann.

Aus dieser Auftragung kann man aber noch zusätzlich Informationen gewinnen. In der Thermodynamik hat es sich als nützlich erwiesen, eine sog. Strukturtemperatur¹⁵⁸ zu definieren. Dies entspricht der Temperatur, bei der reines Wasser dieselben Eigenschaften (z.B. Viskosität oder Wärmeleitfähigkeit oder Wärmekapazität usw.) wie eine wässrige Lösung eines Elektrolyten bei einer Standardtemperatur (z.B. 20°C) besitzt. Bei der Betrachtung der Druckabhängigkeit

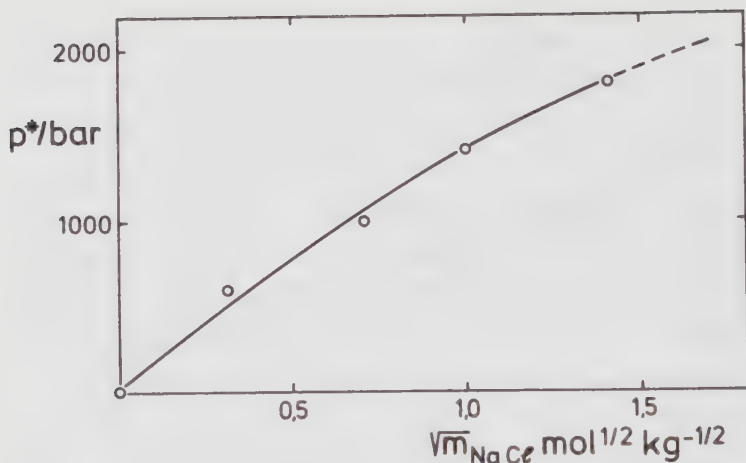


Abb. 26 Druck p^* in Abhängigkeit von der Wurzel aus der NaCl-Konzentration. $T = 20,0^\circ \text{C}$.

von Lösungsmittleigenschaften könnte es nun von gewissem Nutzen sein, einen Druck p^* zu definieren. Dies entspräche dem Druck, bei dem reines Wasser und wässrige Lösung dieselben Eigenschaften aufweisen. In Abb. 26 ist p^* gegen die Wurzel aus der NaCl-Konzentration aufgetragen. Mit steigender Salzkonzentration nimmt p^* zu, die Kurve ist aber leicht nach unten gekrümmt. Offenbar tritt bei höheren Konzentrationen eine Art von Sättigung ein, und zwar bei Konzentrationen oberhalb von etwa 10 mol kg^{-1} .

Sehr oft werden Daten der Wärmekapazität bei hohen Drücken aus Präzisionsmessungen von pVT-Daten gewonnen. Kalorime-

trische und pVT-Daten sind durch folgende thermodynamische Beziehungen verknüpft

$$(6-4) \quad \left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

und

$$(6-5) \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p .$$

Der Term $(\partial^2 p / \partial T^2)_V$ ist die Temperaturabhängigkeit des isochoren Spannungskoeffizienten β_V

$$(6-6) \quad \beta_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V ,$$

der Term $(\partial^2 V / \partial T^2)_p$ hängt mit der Temperaturabhängigkeit des kubischen Ausdehnungskoeffizienten α_p zusammen

$$(6-7) \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p .$$

Mißt man also einerseits die Volumenabhängigkeit von c_V und andererseits die Druckabhängigkeit von c_p , wie das im Rahmen dieser Arbeit geschehen ist, kann man daraus die zweiten Ableitungen dieser Koeffizienten bestimmen. In Abb. 27 ist $(\partial c_V / \partial V)_T$ gegen die Wurzel aus der Salzkonzentration aufgetragen, in Abb. 28 ist $(\partial c_p / \partial p)_T$ ebenfalls gegen die Wurzel aus der Salzkonzentration aufgetragen.

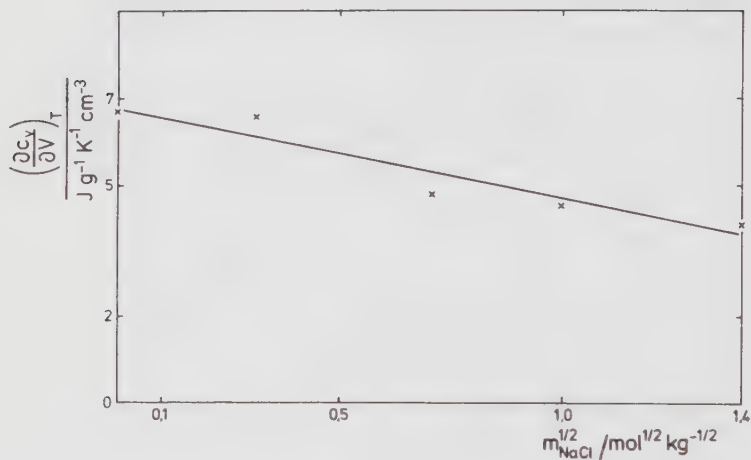


Abb. 27 Auftragung von $(\partial c_v / \partial V)_T$ gegen die Wurzel aus der NaCl-Konzentration. $T = 20,0^\circ \text{C}$.

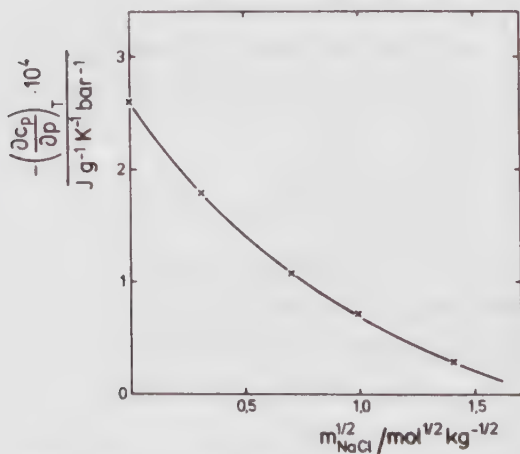


Abb. 28 Auftragung von $(\partial c_p / \partial p)_T$ gegen die Wurzel aus der NaCl-Konzentration. $T = 20,0^\circ \text{C}$.

Wie man Abb. 27 entnehmen kann, nimmt $(\partial c_v / \partial V)_T$ mit steigender Salzkonzentration ab. In erster Näherung wurde die Abhängigkeit von der Wurzel aus der Salzkonzentration als linear angesehen, da die Meßgenauigkeit nicht sehr hoch ist (zusätzlich ist die Meßgenauigkeit des Volumens¹⁴⁹ nicht sehr hoch). Nach Gl. (6-6) nimmt dann auch die Temperaturabhängigkeit von β_v mit steigender Salzkonzentration ab.

Aus Abb. 28 kann man entnehmen, daß auch hier der Einfluß des Druckes auf die Wärmekapazität mit steigender Salzkonzentration abnimmt. Die Auftragung von $(\partial c_p / \partial p)_T$ gegen die Wurzel aus der Salzkonzentration zeigt eine deutliche Nichtlinearität, die Kurve ist nach oben gekrümmt. Die Kurve dürfte für Konzentrationen oberhalb von etwa 10 mol kg^{-1} horizontal weiterlaufen. Einen ähnlichen Wert erhält man auch aus der Extrapolation des Druckes p^* zu höheren Salzkonzentrationen. Oberhalb dieser Konzentration dürfte dann eine weitere Zugabe von Elektrolyt keinen Einfluß mehr auf die Druckabhängigkeit von c_p haben.

Es wäre nun interessant, die Konsistenz dieser Messungen und Überlegungen zu prüfen, indem man kalorische und pVT-Daten miteinander vergleicht. Leider fehlen in der Literatur zuverlässige Daten für wässrige NaCl-Lösungen unter hohen Drücken.

Die Messungen wurden mit einem Salz ausgeführt, das aus

einem strukturbildenden (Na^+) und einem strukturbrechenden (Cl^-) Ion zusammengesetzt ist. Damit weitere Informationen über den Einfluß von Elektrolyten auf die Struktur des Wassers gewonnen werden können, sind Messungen mit Salzen geplant, die in große Ionen (strukturbrechend) oder kleine Ionen (strukturbildend) dissoziieren, so z.B. CsI oder LiF .

6.4 Wärmekapazität von Seewasser* unter hohen Drücken

Seewasser ist wohl mit Abstand das wichtigste wässrige Vielkomponenten-Elektrolyt-System. So ist in der Vergangenheit eine Vielzahl von Untersuchungen der verschiedensten Eigenschaften des Seewassers durchgeführt worden¹⁵⁹. So wurde auch die Wärmekapazität bei konstantem Druck in weiten Temperaturbereichen bei verschiedenen Salzgehalten untersucht¹⁶⁰⁻¹⁶⁴, die Druckabhängigkeit wurde unseres Wissens bisher noch nicht gemessen.

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit hat auch praktische Bedeutung, da die mittlere Tiefe der Weltmeere 4000 m beträgt, der mittlere Druck ist damit etwa 400 bar¹⁶⁵. Die Zusammensetzung von Seewasser entspricht etwa einer wässrigen

*An dieser Stelle möchte ich der Forschungsplattform Nordsee und der 'Reedereigemeinschaft Forschungsschifffahrt', Bremen, für die freundliche Übersendung der Seewasserprobe danken.

Lösung von $0,5 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaCl}$ und $0,05 \text{ mol kg}^{-1} \text{ MgSO}_4$. Es wird generell angenommen, daß das relative Verhältnis der einzelnen Ionen zueinander immer gleichbleibt, so daß nur gemeinsame Schwankungen durch Verdunstung oder Süßwasserzufuhr auftreten können. So wird allgemein der Salzgehalt des Seewassers durch seinen Chloridgehalt bestimmt, der leicht durch ionenselektive Elektroden oder durch Titration bestimmt werden kann. Der Zusammenhang zwischen Salz- und Chloridgehalt folgt aus der nachstehenden empirischen Beziehung

$$(6-8) \quad \text{Salzgehalt} = 1,80655 \cdot \text{Chloridgehalt (in g kg}^{-1}\text{)} .$$

Die in dieser Arbeit untersuchte Seewasserprobe hatte einen Chloridgehalt von $0,51 \text{ mol kg}^{-1}$ bzw. $18,2 \text{ g kg}^{-1} \text{ Cl}^-$, entsprechend einem Salzgehalt von $32,6 \text{ g kg}^{-1}$. Die Bestimmung des Chloridgehaltes erfolgte durch Titration nach Mohr. Der Salzgehalt des Oberflächenwassers schwankt zwischen 32 und 37 g kg^{-1} , so daß die vermessene Probe als durchaus repräsentativ anzusehen ist¹⁶⁵. Das Seewasser hat einen konstanten pH-Wert von etwa 8 bei 1 bar, der durch ein kompliziertes Puffersystem aufrecht erhalten wird. Der bei den Messungen der Wärmekapazität von wässrigen NaCl-Lösungen verwendete Indikator Phenolrot konnte hier nicht verwendet werden, da der pH des Seewassers zu weit vom pK des Phenolrots entfernt liegt. Statt dessen wurde ein Farbstoff verwendet, bei dem das Gleichgewicht in diesem pH-Bereich ganz auf einer Seite liegt, dessen Extinktionskoeffizient aber

temperaturabhängig ist¹⁶⁶, nämlich PADA (Pyridin-2-azo-p-Dimethylanilin)¹⁶⁷. Bei diesen Messungen wurde ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Extinktion bei verschiedenen Drücken mit der in Kap. 3.2 beschriebenen Hochdruckmeßzelle bestimmt und anschließend mit den Ergebnissen der Temperatursprung-Messungen korreliert (s. 6.2), die Dichten wurden der Literatur entnommen¹⁶⁸.

Die Wärmekapazität einer Seewasserprobe mit einem Salzgehalt von $32,6 \text{ g kg}^{-1}$ wurde bei $20,0^\circ\text{C}$ bis zu Drücken von 2 kbar untersucht.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt, die Druckabhängigkeit von c_p zeigt Abb. 29. Die Wärmekapazität nimmt

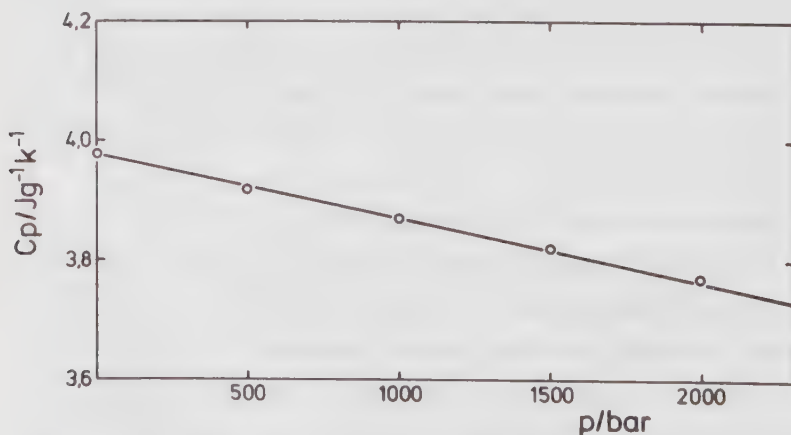


Abb. 29 Druckabhängigkeit von c_p einer Seewasserprobe.
Salzgehalt $32,6 \text{ g kg}^{-1}$, $T = 20,0^\circ\text{C}$.

Tabelle 11

Wärmekapazität bei konstantem Druck einer Seewasserprobe mit einem Salzgehalt von $32,6 \text{ g kg}^{-1}$ bei $20,0^\circ\text{C}$ bis zu Drücken von 2 kbar.

p/bar	$c_p/\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$
1	3,98
500	3,92
1000	3,87
1500	3,82
2000	3,77

mit steigendem Druck im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu linear ab, die Werte bei 1 bar stimmen mit Literaturwerten gut überein. Das Verhalten des Seewassers ist dem einer wässrigen NaCl-Lösung von $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ sehr ähnlich, was auch aus einer Vielzahl von anderen Messungen zu erwarten war¹⁶⁵. Zur weiteren Untersuchung des Seewassers sind Messungen bei anderen Temperaturen und Salzgehalten geplant.

Literaturverzeichnis

1. R.P.Bell, "The Proton in Chemistry", Chapman&Hall, London, 1973
2. J.L.Kavanau, "Water and Water-Solvent Interactions", Holden-Day, San Francisco, 1964
3. "Hydrogen Bonding", Ed. D.Hadzi, Pergamon, London, 1959
4. G.C.Pimentel und A.L.McClellan, "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco, 1960
5. S.N.Vinogradov und R.H.Linnell, "Hydrogen Bonding", Reinhold, New York, 1971
6. M.D.Joesten und L.J.Schaad, "Hydrogen Bonding", Dekker, New York, 1974
7. "Proton Transfer Reactions", Eds. E.F.Caldin und V.S. Gould, Chapman&Hall, London, 1975
8. E.S.Lewis in "Proton Transfer Reactions", Eds. E.F. Caldin und V.S.Gould, Chapman&Hall, London, 1975
9. A.Eucken, "Lehrbuch der Chemischen Physik", Bd. II/2, Akad. Verlagsges. Leipzig, 1949
10. M.Eigen und L.DeMaeyer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 986 (1953)
11. G.Ertl und H.Gerischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 629 (1961)
12. M.Eigen und W.Kruse, Z. Naturforschung 18b, 857 (1963)
13. M.Eigen, G.Kurtze und K.Tamm, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 103 (1953)
14. M.Eigen und L.DeMaeyer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 986 (1955)
15. M.Eigen und J.Schoen, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 483 (1955)
16. A.Weller, Z. Phys. Chem. N.F. 17, 224 (1958)

17. M.Eigen und K.Kustin, J. Am. Chem. Soc. 82, 5952 (1960)
18. M.Eigen, G.G.Hammes und K.Kustin, J. Am. Chem. Soc. 82, 3482 (1960)
19. K.Breitschwert und A.Weller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 395 (1960)
20. M.Eigen und E.M.Eyring, J. Am. Chem. Soc. 84, 3254 (1962)
21. M.Eigen, Naturwissenschaften 50, 426 (1963)
22. M.Eigen und G.G.Hammes, Adva. Encymol. 25, 1 (1963)
23. M.Eigen, W.Kruse, W.Maas und L.DeMaeyer, in "Progress in Reaction Kinetics", Vol. 2, Pergamon, London, 1963
24. M.Eigen, Angew. Chem. Int. Ed. 3, 1 (1964)
25. M.Eigen, G.Ilgensfritz und W.Kruse, Chem. Ber. 98, 1623 (1965)
26. J.L.Haslam, E.M.Eyring, W.W.Epstein, G.A.Christiansen und M.H.Miles, J. Am. Chem. Soc. 87, 1 (1965)
27. M.H.Miles, E.M.Eyring, W.W.Epstein und R.E.Ostlund, J. Phys. Chem. 69, 467 (1965)
28. M.H.Miles, E.M.Eyring, W.W.Epstein und M.T.Anderson, J. Phys. Chem. 70, 3490 (1966)
29. J.L.Haslam und E.M.Eyring, J. Phys. Chem. 71, 4470 (1967)
30. E.M.Eyring und B.C.Bennion, Ann. Rev. Phys. Chem. 19, 129 (1968)
31. W.H.Innskeep, D.L.Jones, W.T.Silfvast und E.M.Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 59, 1027 (1968)
32. M.C.Rose und J.E.Stuehr, J. Am. Chem. Soc. 90, 7206 (1968)
33. M.C.Rose, Dissertation, Case Western Reserve University, USA, 1970
34. M.C.Rose und J.E.Stuehr, J. Am. Chem. Soc. 93, 4350 (1971)
35. E.M.Eyring, D.L.Rich, L.L.McCoy, R.C.Graham und N.Taylor, Advan. Chem. Phys. XXI, 245 (1971)

36. M.C.Rose und J.C.Stuehr, J. Am. Chem. Soc. 94, 5531 (1972)
37. A.Jost, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 300 (1974)
38. S.Glasstone, K.J.Laidler und H.Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw Hill, New York, 1941
39. W.C.Röntgen, Ann. Physik 45, 98 (1892)
40. M.G.Gonikberg, "Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures", 2nd Ed., Manson, Jerusalem, 1963
41. S.D.Hamann, "Physico-Chemical Effects of Pressure", Academic Press, New York, 1957
42. S.D.Hamann in "High Pressure Physics and Chemistry", Ed. R.S.Bradley, Vol. 2, Academic Press, New York, 1963
43. S.D.Hamann in "Annual Review of Physical Chemistry", Vol. 15, Ed. H.Eyring, Annual Rev. Inc., Palo Alto, 1964
44. E.Whalley, Adv. Phys. Org. Chem. 2, 93 (1964)
45. K.E.Wheale, "Chemical Reactions at High Pressures", Spon's Chemical Engineering Series, London, 1967
46. G.Kohnstamm, Progr. Reaction Kinetics 5, 336 (1970)
47. C.A.Eckert, Ann. Rev. Phys. Chem. 23, 239 (1972)
48. S.D.Hamann in "Modern Aspects of Electrochemistry", Ed. J.O'M.Bockris und E.B.Conway, Plenum Press, New York, 1974
49. H.Heydtmann in "chemische Elementarprozesse", Hrsg. H.Hartmann, J.Heidberg, H.Heydtmann und G.H.Kohlmaier, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1968
50. W.J.LeNoble, Progr. Phys. Org. Chem. 5, 207 (1965)
51. D.D.MacDonald und A.M.F.Barton in "Solutions and Solubilities", Ed. M.R.J.Dack, Part II, Wiley&Sons, New York, London, 1975
52. J.O'M.Bockris und A.K.N.Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol. 1, MacDonald, London, 1970
53. M.Born, Z. Phys. 1, 45 (1920)

54. F.Kohlrausch und W.Hallwachs, Ann. Phys. Chem. 53, 14 (1894)
55. P.Drude und W.Nernst, Z. Phys. Chem. 15, 79 (1894)
56. I.R.Krichevsky, Acta phys. chim. U.R.S.S. 8, 181 (1938)
57. E.Whalley, J. Chem. Phys. 41, 1400 (1963)
58. S.W.Benson und C.S.Copeland, J. Phys. Chem. 67, 1194 (1963)
59. J.E.Desnoyers, R.E.Verrall und E.B.Conway, J. Chem. Phys. 43, 243 (1965)
60. W.Strauss und S.D.Hamann, Trans. Faraday Soc. 51, 1648 (1955)
61. B.B.Owen und S.R.Brinkley, Chem. Rev. 29, 461 (1941)
62. D.A.Lown, H.R.Thirsk und Lord Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. 64, 2073 (1968)
63. B.B.Owen, R.C.Miller, C.E.Milner und H.L.Cogan, J. Phys. Chem. 65, 2065 (1961)
64. Yu.I.Kharkatz, A.H.Kornyshev und M.A.Vorotynev, JCS Faraday II 72, 361 (1976)
65. A.Jost, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80, 316 (1976)
66. M.G.Evans und M.Polanyi, Trans. Faraday Soc. 31, 875 (1935)
67. H.R.Hunt und H.Taube, J. Am. Chem. Soc. 80, 2642 (1958)
68. G.G.Guastalla und T.W.Swaddle, Can. J. Chem. 51, 821 (1973)
69. D.L.Carle und T.W.Swaddle, Can. J. Chem. 51, 3795 (1973)
70. H.Strehlow und W.Knoche, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 427 (1969)
71. H.Strehlow, W.Knoche und H.Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77, 760 (1973)
72. B.T.Baliga, R.J.Whitey, D.Poulton und E.Whalley, Trans. Faraday Soc. 61, 517 (1965)

73. E.Whalley, Ann. Rev. Phys. Chem. 18, 205 (1967)
74. K.Heremans, Pers. Mitteilung
75. M.Eigen und L.DeMaeyer in "Techniques of Organic Chemistry", Ed. A.Weissberger, Bd. VIII, Interscience, New York, 1963
76. "Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions", Ed. G.G.Hammes, Part II, Wiley&Sons, New York, 1974
77. K.R.Brower, J. Am. Chem. Soc. 90, 5401 (1968)
78. A.Jost, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 1057 (1966)
79. E.F.Caldin, M.W.Grant, B.B.Hasinoff und F.A.Tregolan, Sci. Instr. 6, 349 (1972)
80. E.F.Caldin, J.E.Crooks und B.H.Robinson, Sci. Instr. 4, 165 (1971)
81. H.Hoffman, E.Yeager und J.E.Stuehr, Rev. Sci. Instr. 39, 649 (1968)
82. D.H.Turner, G.W.Flynn, N.Sutin und J.V.Beitz, J. Am. Chem. Soc. 94, 1543 (1972)
83. S.Ameen und L.DeMaeyer, J. Am. Chem. Soc. 97, 1590 (1975)
84. G.Hoffman, Rev. Sci. Instr. 42, 568 (1971)
85. A.D.Yu, M.D.Waissbluth und R.A.Grieger, Rev. Sci. Instr. 44, 1390 (1973)
86. R.Vanhorebeek, Dissertation, Leuven, Belgien, 1974
87. R.Winkler, Dissertation, Göttingen-Wien, 1969
88. A.Jost, Habilitationsschrift, Bochum, 1976
89. A.Jost und K.G.Liphard, in Vorbereitung
90. H.S.Harned und W.J.Hamer, J. Am. Chem. Soc. 55, 2194 (1933)
91. W.R.Hainsworth, H.J.Rowley und D.A.MacInnes, J. Am. Chem. Soc. 46, 1437 (1924)

92. A.Distèche, Rev. Sci. Instr. 30, 474 (1959)
93. A.Distèche und M.Dubuisson, Bull. Inst. Oceanogr. (Monaco) 57 No. 1147 (1960)
94. A.Distèche, J. Electrochem. Soc. 109, 1084 (1962)
95. A.Distèche und S.Distèche, J. Electrochem. Soc. 112, 350 (1965)
96. A.Distèche und S.Distèche, J. Electrochem. Soc. 114, 330 (1967)
97. A.Distèche in "The Sea", Vol. 5, Marine Chemistry, Ed. E.D.Goldberg, Wiley&Sons, New York, 1974
98. S.D.Hamann, J. Phys. Chem. 67, 2233 (1963)
99. E.D.Linov und P.A.Kryukov, VINITI, No. 1104-69, Dep. 1969
100. M.Whitfield, J. Chem. Eng. Data 17, 124 (1972)
101. H.S.Harned und B.B.Owen, "The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions", Am. Chem. Soc. Monograph No. 137, Reinhold, New York, 1958
102. C.Culberson und P.M.Pytkevich, Limnol. Oceanogr. 13, 403 (1967)
103. M.Whitfield, Electrochim. Acta 15, 83 (1969)
104. G.J.Hills, Adv. High Press. Res. 2, 226 (1969)
105. S.P.L.Sørensen, Compt. rend. Carlsberg 8, 1 (1909)
106. A.Bodanszky und W.Kauzmann, J. Phys. Chem. 66, 177 (1962)
107. K.G.Liphard und A.Jost, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80, 125 (1976)
108. K.G.Liphard und A.Jost, Vortrag beim "12th Annual Meeting of the EHPRG", Darmstadt, März, 1977
109. M.Eigen. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 115 (1960)

110. M.Eigen, Z. Phys. Chem. N.F. 1, 176 (1954)
111. C.J.D.Von Grotthus, Ann. Chem. 58, 54 (1806)
112. M.Eigen und L.DeMaeyer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 1037 (1956)
113. M.Eigen und L.DeMaeyer, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 245, 505 (1958)
114. M.V.von Smoluchowski, Z. Physik. Chem. 92, 129 (1917)
115. P.Debye, Trans. Elektrochem. Soc. 82, 265 (1942)
116. Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", Bd. II, 7, 6. Auflage, S. 258, Springer, Berlin-Göttingen-Wien, 1960
117. C.M.Davis und J.Jarzynski in "Water - A Comprehensive Treatise", Ed. F.Franks, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1972
118. R.A.Fine und F.J.Millero, J. Chem. Phys. 59, 5529 (1973)
119. G.S.Kell und E.Whalley, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) 258, 565 (1965)
120. N.Y.Shiskin und I.I.Novak, J. Tech. Phys. Moskau 23, 1484 (1953)
121. E.Fishman und H.G.Drickamer, J. Chem. Phys. 24, 548 (1956)
122. K.Suzuki und Y.Taniguchi, Symp. Soc. Exp. Biol. 26, 103 (1972)
123. J.S.Davis und H.Gutfreund, FEBS Letters 72, 199 (1976)
124. H.H.Freedman, J. Am. Chem. Soc. 83, 2900 (1961)
125. S.D.Hamann und M.Linton, JCS Faraday I 70, 2239 (1974)
126. G.Scatchard, G.M.Kavannagh und L.B.Ticknor, J. Am. Chem. Soc. 74, 3715 (1952) ; 74, 3724 (1952)
127. K.J.Laidler, Disc. Faraday Soc. 22, 88 (1956)
128. A.Jost, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 79, 850 (1975)

129. H.Vandersypen, Dissertation, Leuven, Belgien, 1974
130. J.Osugi, K.Shimizu und H.Takizawa, Rev. Phys. Chem. Japan 36, 1 (1966)
131. J.Buchanan und S.D.Hamann, Trans. Faraday Soc. 49, 1425 (1953)
132. A.Jost und K.G.Liphard, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80, 1223 (1976)
133. K.G.Liphard, A.Jost und G.M.Schneider, J. Phys. Chem. 81, 547 (1977)
134. K.G.Liphard und A.Jost, Vortrag beim "6th International Meeting of the AIRAPT", Boulder, Colorado, USA, Juli 1977
135. P.W.Bridgman, Amer. J. Sci. 7, 81 (1924)
136. W.B.Daniels und M.T.Jones, Rev. Sci. Instr. 32, 885 (1961)
137. P.Anderson und G.Bäckström, High Temp. High Press. 4, 101 (1972)
138. F.Bremer und J.Nölting, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80, 12 (1976)
139. A.Cezairiyan und C.W.Beckett in "Thermochemistry and Thermodynamics", Ed. H.A.Skinner, Physical Chemistry, Series Two, Vol. 10, Butterworths, London, 1975
140. K.W.Henry, D.R.Stephens, D.J.Steinberg und E.B.Royce, Rev. Sci. Instr. 43, 1777 (1972)
141. H.Kroeplin und K.K.Neumann, in "Proceedings of the 4th Symposium of Thermophysical Properties", Ed. J.R.Moszynski, Amer. Soc. Mech. Eng., New York, 1968
142. J.L.McNaughton und C.T.Mortimer in "Thermochemistry and Thermodynamics", Ed. H.A.Skinner, Physical Chemistry, Series Two, Vol. 10, Butterworths, London, 1975
143. M.Randall und F.O.Rossini, J. Am. Chem. Soc. 51, 323 (1929)

144. E.B.Freyer, J. Am. Chem. Soc. 51, 1313 (1931)
145. M.Eigen und E.Wicke, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 55, 354 (1951)
146. V.B.Parker, "Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes", U.S. Nat. Bur. Std., NSRDS-NBS 2, Washington, D.C., 1965
147. Yu. A.Epikhin und M.S.Stachanova, Zhur. Fiz. Khim. 41, 2148 (1967) ; Russ. J. Phys. Chem. 41, 1157 (1967)
148. A.M.Sirota und P.E.Beljakov, Teploenergetika 6, 67 (1959)
149. E.A.Polyakov, Prikl. Geofizika 41, 163 (1965)
150. H.S.Frank und W.Y.Wen, Discuss. Faraday Soc. 24, 133 (1957)
151. R.A.Horne, Adv. High Press. Res. 2, 169 (1969)
152. S.B.Brummer und A.D.Gancy, in "Water and Aqueous Solutions", Ed. R.A.Horne, John, New York, 1972
153. R.A.Horne in "Water and Aqueous Solutions", Ed. R.A.Horne, John, New York, 1972
154. M.Kaminsky. Discuss. Faraday Soc. 24, 171 (1957)
155. J.B.Hasted, D.M.Ritson und C.H.Collie, J. Chem. Phys. 16, 1 (1948)
156. G.E.Walrafen in "Hydrogen Bonded Solvent Systems", Ed. A.K.Covington und P.Jones, Taylor&Francis, London, 1968
157. R.A.Horne, Nature (London) 200, 418 (1963)
158. W.A.P.Luck in "Structure of Water and Aqueous Solutions", Ed. W.A.P.Luck, Verlag Chemie, Weinheim, 1974
159. E.D.Goldberg (Ed.), "The Sea", Vol. 5, Marine Chemistry, Wiley&Sons, New York, 1974
160. R.A.Cox und N.D.Smith, Proc. Roy. Soc. (London), Ser.A 252, 51 (1959)

161. L.A.Bromley, W.S.Gillam und F.H.Coley, Water Res. Develop. Progr. Rep. 1966, No. 227
162. L.A.Bromley, V.A.Desaussure, J.L.Clipp und J.S.Wright, J. Chem. Eng. Data 12, 202 (1967)
163. L.A.Bromley, J. Chem. Eng. Data 13, 60 (1968)
164. F.J.Millero, G.Perron und J.E.Desnoyers, J. Geophys. Res. 78, 4499 (1973)
165. P.K.Park in "Water and Aqueous Solutions", Ed. R.A. Horne, John, New York, 1972
166. A.Jost, unveröffentlichte Ergebnisse
167. R.W.Faessinger und E.V.Brown. J. Am. Chem. Soc. 73, 4606 (1951)
168. W.Wilson und D.Bradley, US Naval Ord. Lab. Rept. No. NOL TR-66-103, AD-635-120 (1966)

Herrn Prof. Dr. G.M.Schneider und Herrn
Priv. Doz. Dr. A.Jost danke ich herzlich
für ihre Unterstützung bei der Bewälti-
gung theroretischer und experimenteller
Probleme.

Bei allen Institutsangehörigen möchte
ich mich für ihre Unterstützung und ihr
Interesse an meiner Arbeit bedanken.

Lebenslauf

Klaus-Günther Liphard

- 29.11.1950 in Wuppertal geboren
Eltern: Helene und Günther Liphard
- 1957-1961 Besuch der Grundschule in Wuppertal-Barmen
- 1961-1969 Besuch des Carl-Duisberg-Gymnasiums in
Wuppertal-Barmen
- 6.6.1969 Abitur
- WS 1969 Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-
Universität Bochum
- 2.2.1972 Vordiplomsprüfung
- Juni/Juli 1973 mündliche Diplomprüfung
- Oktober 1973- Diplomarbeit "Untersuchung von Phasengleich-
gewichten und kritischen Erscheinungen bei
den binären Systemen Squalan-CO₂ und Poly-
styrol(600)-CO₂ bis 150 °C und 1000 bar"
- 19.7.1974
- ab Nov. 1974 Doktorarbeit
- ab 1.10.1975 Wiss. Assistent (m.d.V.b.) am Lehrstuhl für
Physikalische Chemie II

Dissertationsdruck
GmbH & Co. KG.

86 Bamberg • Hohe-Kreuz-Str. 9b • Tel. 0951/ 5 44 14

M. SCHADEL